EIN BEITRAG ZUR CHEMIE DER SCHWEFEL-STICKSTOFF-FLUOR-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Senol Tutkunkardes
aus Istanbul

Göttingen 1973

EIN BEITRAG ZUR CHEMIE DER SCHWEFEL-STICKSTOFF-FLUOR-VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Senol Tutkunkardes
aus Istanbul

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

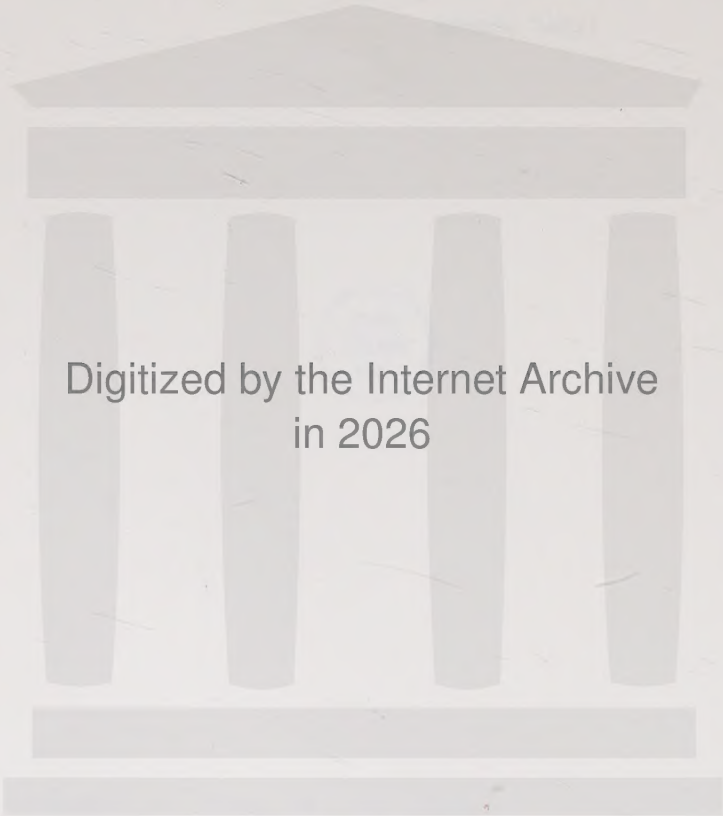
D 7

Referent: Prof. Dr. H.W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 12.7.73

Anneme, babama
tesekkürlerimle
ithaf ederim



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0038

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky,

danke ich für sein stets förderndes Interesse, sowie für die großzügige Betreuung und Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, möchte ich für seine Förderung meinen besonderen Dank aussprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky in der Zeit von November 1969 bis Dezember 1972 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Synthese von fluorierten Verbindungen mit S=N-Doppelbindung	3
2.1.	Die Reaktionen des Dimethylsulfoximids unter Halogenwasserstoffabspaltung	5
2.2.	Spaltungsreaktionen an perfluorierten Anhydriden mit Dimethylsulfoximid	6
2.3.	Die Synthese von N - (Fluor-fluorsulfonylimino-sulfinyl)-dimethylsulfoximid	7
2.4.	Die Synthese von N - (1-Fluorsulfonyl-imino-äthyl)-dimethylsulfoximid	8
2.5.	Physikalische Eigenschaften der dargestellten Dimethylsulfoximidderivate	9
2.5.1.	Ultrarotspektren	9
2.5.2.	Kernmagnetische Resonanzspektren	17
2.5.3.	Massenspektren	19
2.5.4.	Experimenteller Teil	22
3.	Perfluoralkylschwefelverbindungen	29
3.1.	Perfluoralkansulfinsäuren; Darstellung, Eigenschaften	31

Seite

3.1.1. Perfluoralkansulfinsäure-chloride 32

3.1.2. Perfluoralkansulfinsäure-ester 35

3.1.3. Perfluoralkansulfinsäure-amide 37

3.1.4. Perfluoralkansulfinsäure-trichlorphosphoranylidene 39

3.1.5. Perfluoralkansulfinsäure-isocyanate 41

3.2. Physikalische Eigenschaften der neuen Perfluoralkansulfinsäurederivate 43

3.2.1. Ultrarotspektren 45

3.2.2. Kernmagnetische Resonanzspektren 51

3.2.3. Massenspektren 54

3.2.4. Experimenteller Teil 56

4. Kombinationen von Schwefelatomen mit der Oxidationszahl +2, +4 und +6 in einem Molekül 71

4.1. Physikalische Eigenschaften der neuen Verbindungen 73

4.1.1. Ultrarotspektren 74

4.1.2. Kernmagnetische Resonanzspektren 77

Seite

4.1.3. Massenspektren 79

4.1.4. Experimenteller Teil 82

5. Zusammenfassung 86

6. Literaturverzeichnis 88

1. Einleitung

Seit Jahren sind die Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff und Fluor im Molekül enthalten, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [1-3]. Roesky und Grimm [4] haben kürzlich über ein Verfahren zur Herstellung von alternierend aufgebauten P=N-P=N-Verbindungen berichtet. Roesky und Babb [5] gelang die Synthese der ersten kovalenten SN_4-Verbindung. In diesem Zusammenhang sollte untersucht werden, ob es möglich ist, analoge, kovalente, kettenförmige S=N-S=N-Verbindungen aufzubauen.
Im Phosphor-Stickstoff-System hatten sich für weitere Substitutionen besonders gut Chlor- oder Fluorderivate bewährt. Als Ausgangsverbindung wählten wir das Dimethylsulfoximid, das leicht zugänglich ist und eine S=N-Einheit bereits im Molekül enthält. Außerdem sind hierbei Mehrfachsubstitutionen nicht möglich, so daß die Reaktionen übersichtlich verlaufen.
Perfluoralkylverbindungen des Schwefels lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

1. Verbindungen mit zwei- und vierbindigem Schwefel
2. Perfluoralkylsulfonsäuren [9-11],
3. Perfluoralkylderivate des SF_4 und SF_6 [12-13].

Erstmalig konnte Roesky [14] durch Reduktion von Perfluoralkansulfonylfluoriden mit Hydrazin die freien Perfluoralkansulfinsäuren herstellen.

Diese einfache Synthese ermöglicht die Untersuchung ihrer Derivate auf breiter Basis.
Weiterhin wird die Frage gestellt, ob es möglich ist, die perfluorierten Schwefelatome mit der Oxidationszahl +4 und +6 über ein Stickstoffatom mit dem Schwefelatom der Oxidationszahl +2 in einem Molekül zu kombinieren.
Für die vorliegende Arbeit werden die Ausgangsverbindungen nach Literaturangaben hergestellt.

2. Synthese von fluorierten Verbindungen mit S=N-Doppelbindung

Die heute bekannten acyclischen Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, die Schwefel der Oxidationszahl +6 im Molekül enthalten, lassen sich allgemein in folgende Verbindungsklassen einteilen:

a. Thiazylfluoride
b. Iminoschwefeltetrafluoride
c. Iminoschwefeloxidifluoride und Dialkylsulfoximide
d. S,S-Difluorsulfonimide
e. Azaanaloge Sulfate

Das unsubstituierte Iminoschwefeloxidifluorid $HN{=}\overset{O}{\underset{\|}{S}}F_2$ entsteht bei der Ammonolyse von SOF_4 [15] oder bei der Hydrolyse von NSF_3 [16]. Substituierte Derivate sind zugänglich bei der Umsetzung von Aminen mit SOF_4 [17-19].

$$FSO_2\text{-}NH_2 + SOF_4 \longrightarrow FSO_2N{=}\overset{O}{\underset{\|}{S}}F_2 + 2\ HF \qquad (1)$$

Die Iminoschwefeloxidifluoride reagieren mit primären oder sekundären Aminen unter Substitution von einem:

$$FSO_2\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ CH_3NH_2 \longrightarrow FSO_2\text{-}N{=}\overset{O}{\underset{F}{\overset{\|}{S}}}\text{-}\overset{H}{N}\text{-}CH_3 + \left[CH_3NH_3\right]F \qquad (2)$$

oder zwei Fluoratomen [19,20].

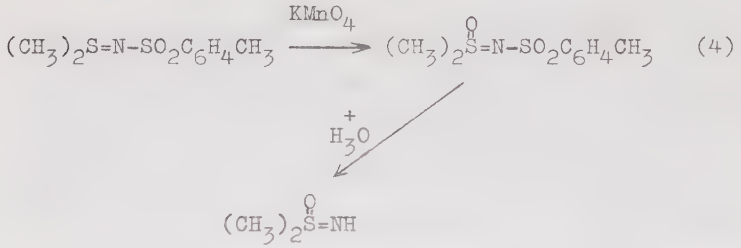
$$C_6H_5N{=}\overset{O}{\underset{\|}{S}}F_2 + 4\ CH_3NH_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}N{=}\overset{O}{\underset{HN\text{-}CH_3}{\overset{\|}{S}}}\text{-}\overset{H}{N}\text{-}CH_3 + 2\left[CH_3NH_3\right]F \qquad (3)$$

Ersetzt man im $HN{=}\overset{O}{\overset{\|}{S}}F_2$ die Fluoratome durch die Alkylgruppen, so erhält man Dialkylsulfoximide.

I

II

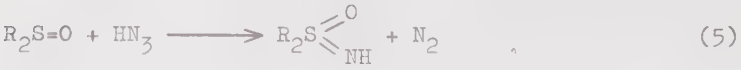
Das Dimethylsulfoximid wurde erstmalig 1950 durch Oxidation von N-Tosyl-dimethylsulfimin mit $KMnO_4$ zum entsprechenden Derivat des Dimethylsulfoximids und durch anschließende saure Hydrolyse dargestellt [21].



$$(CH_3)_2S{=}N{-}SO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} (CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{S}}{=}N{-}SO_2C_6H_4CH_3 \qquad (4)$$

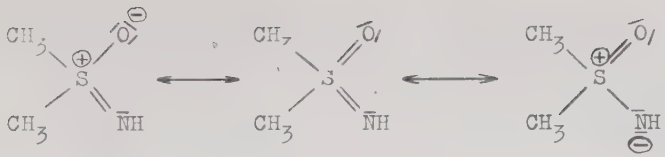
$$(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{S}}{=}N{-}SO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow{+H_3O} (CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{S}}{=}NH$$

Eine generell anwendbare Methode zur Darstellung von Dialkylsulfoximiden ist die Umsetzung von Dialkylsulfoxiden mit HN_3 [22,23].



$$R_2S{=}O + HN_3 \longrightarrow R_2S\overset{O}{\underset{NH}{=}} + N_2 \qquad (5)$$

Das Dimethylsulfoximid bildet zerfließliche Kristalle, die bei 56° C schmelzen. Das Dimethylsulfoximid läßt sich durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschreiben.



Das chemische Verhalten der Sulfoximide war zu Beginn dieser Arbeit kaum bekannt. Aus diesem Grunde haben wir zunächst einige grundlegende Untersuchungen durchgeführt.

2.1. Die Reaktionen des Dimethylsulfoximids unter Halogenwasserstoffabspaltung

Der Imido-Wasserstoff im Dimethylsulfoximid kann durch starke Basen wie Natrium [22] oder n-Butyllithium [24] substituiert werden. Durch Umsetzung dieser Salze oder auch des Dimethylsulfoximids in Gegenwart von Basen mit Sulfonsäurechloriden oder Benzoylchlorid gelangt man zu N-Acylderivaten.

$$(CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}NH + C_6H_5COCl \xrightarrow[-HCl]{\text{Pyridin}} (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}NCOC_6H_5 \qquad (6)$$

Uns interessierte zunächst das Verhalten gegenüber fluorierten Säurehalogeniden.

$$2\ (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}NH + RX \longrightarrow (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}N\text{-}R + \left[(CH_3)_2S(O)NH\right]^+X^- \qquad (7)$$

$$R = \underset{\underline{1}}{OPF_2\text{-}},\ \underset{\underline{2}}{SPF_2\text{-}}$$

Die Reaktionen nach (7) können ebenfalls in Gegenwart von Triäthylamin (Molverhältnis 1:1) als Halogenwasserstoffänger ausgeführt werden.

Eine saubere Auftrennung des Reaktionsproduktes ist dann jedoch meistens unmöglich. Das Triäthylaminhydrohalogenid läßt sich nicht vollständig abtrennen. Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen werden in der Tabelle 1 mitgeteilt.

Tab. 1: Dargestellte Dimethylsulfoximidderivate

$(CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}=N-R$

	R	Ausb.(%)	Schmp.(°C)
1	OPF_2-	74	65
2	SPF_2-	78	49

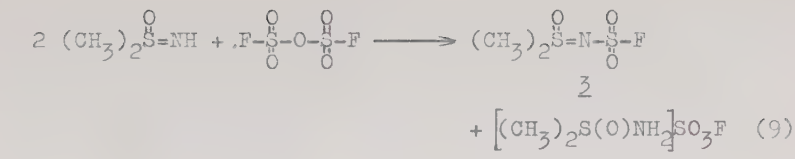
Diese Verbindungen sind farblose Festkörper, die in guten Ausbeuten erhältlich sind.

2.2. Spaltungsreaktionen an perfluorierten Anhydriden mit Dimethylsulfoximid

Misani [25] berichtete zum ersten Mal über Spaltungen von Carbonsäureanhydriden mit Dimethylsulfoximid.

$$CH_3-\overset{O}{\underset{}{C}}-O-\overset{O}{\underset{}{C}}-CH_3 + (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}=NH \longrightarrow (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}=N-\overset{O}{\underset{}{C}}-CH_3 + CH_3CO_2H \qquad (8)$$

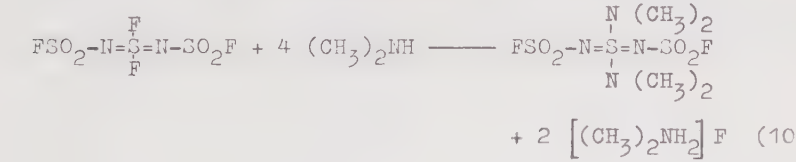
Perfluorierte Schwefelsäure- bzw. Phosphorsäureanhydride [26] reagieren ähnlich.



3 ist ein farbloser Festkörper, der gut in Äther löslich ist und von dem entstehenden Salz leicht abgetrennt werden kann.
Die Verbindung 3 läßt sich als ein Derivat des Schwefeloxidifluoridimids auffassen, bei dem die beiden Fluoratome durch Methylgruppen ersetzt sind.

2.3. Die Synthese von N - (Fluor-fluorsulfonylimino-sulfinyl)-dimethylsulfoximid

Roesky und Babb [5] berichteten zum ersten Mal über kovalente SN_4-Verbindungen. Sie konnten dieses Molekül durch Umsetzung von Bis-(N-Fluorsulfonyl-imido)-schwefeldifluorid mit Dimethylamin synthetisieren.



$FSO_2N=S(O)F_2$, hergestellt aus N - (Fluorsulfonyl)-schwefeloxidimid und elementarem Fluor [27], sollte unter geeigneten Bedingungen durch Substitution des Fluoratoms das linear gebaute Molekül mit zwei S=N-Doppelbindungen ergeben.

$$2\ (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}NH + FSO_2N{=}\overset{O}{\underset{}{S}}F_2 \longrightarrow FSO_2{-}N{=}\overset{O}{\underset{F}{S}}{-}N{=}\overset{O}{\underset{}{S}}(CH_3)_2$$

$$\underline{4}$$

$$+ \left[(CH_3)_2S(O){=}NH_2\right] F \quad (11)$$

Die Verbindung 4 ist ein farbloser, im Vakuum unzersetzt sublimierbarer Festkörper. Unter den gleichen Versuchsbedingungen konnten wir mit überschüssigem Dimethylsulfoximid keine weitere Substitution beobachten [19].

2.4. Die Synthese von N - (1-Fluorsulfonylimino-äthyl)-dimethylsulfoximid

Giere [28] isolierte Verbindungen, die sowohl N=C als auch N=S-Doppelbindungen enthalten. Die Ausbeuten dabei sind gering. Er setzte beispielsweise die Verbindung $FSO_2N{=}C(CH_3){-}NH_2$ mit Schwefeltetrafluorid um.

$$FSO_2N{=}\overset{R}{\underset{}{C}}{-}NH_2 + SF_4 \longrightarrow FSO_2N{=}\overset{R}{\underset{}{C}}{-}N{=}SF_2 + 2\ HF \quad (12)$$

$$R: -CH_3,\ -CF_3$$

Ausgehend von $FSO_2N{=}C(CH_3)Cl$ gelingt mit Dimethylsulfoximid die Darstellung von $FSO_2N{=}C(CH_3){-}N{=}\overset{O}{\underset{}{S}}(CH_3)_2$ in sehr hoher Ausbeute.

$$FSO_2N{=}C(CH_3)Cl + (CH_3)_2\overset{O}{\underset{}{S}}{=}NH \longrightarrow FSO_2N{=}C(CH_3){-}N{=}\overset{O}{\underset{}{S}}(CH_3)_2$$

$$\underline{5}$$

$$+ \left[(CH_3)_2S(O){=}NH_2\right] Cl \quad (13)$$

Das gefundene Molekulargewicht und das Massenspektrum machen die monomere Struktur von 5 für den gelösten und gasförmigen Zustand wahrscheinlich.

2.5.1. Ultrarotspektren

Die Spektren von $(CH_3)_2S(O)=N-R$ gehen aus der Tabelle 2 und Abb. 1 hervor (R = $-P(O)F_2$, $-P(S)F_2$).

Tabelle 2: Ultrarotspektren von $(CH_3)_2S(O)=N-R$, R = $-P(O)F_2$ und $-P(S)F_2$ (Werte in cm^{-1})

R = $-P(O)F_2$	R = $-P(S)F_2$	Zuordnung
3030 st	3020 st	$\nu_{as}(CH)$
2930 st	2930 st	$\nu_s(CH)$
2070 s	2070 s	Kombinat.
2000 s	2000 s	Kombinat.
1950 s	1850 s	Kombinat.
-	1800 s	Kombinat.
1415 sst	1410 sst	?
1345 sst	1335 sst	$\delta(CH_3)$
1310 sst	1315 sst	$\delta(CH_3)$
1305 - 1250 sst	1280 - 1230 sst	$\nu(S=O)$, $\nu(P=O)$
1190 - 1170 sst	1190 - 1170 sst	$\nu(S=N)$
1040 st	1035 sst	$\delta(CH)$
957 sst	950 sst	$\nu_{as}(P-F)$
910 - 870 sst	905 - 885 sst	$\nu_s(P-F)$
-	855 sst	?

$R = -P(O)F_2$	$R = -P(S)F_2$	Zuordnung
-	820 sst	?
765 sst	763 sst	ν(P-N)
670 st	687 sst	
-	610 sst	ν(P=S)
545 st	-	
500 sst	504 sst	$\delta(PF_2)$
448 sst	-	
417 sst	400 sst	
360 m	350 st	
320 m	-	
290 st	-	
270 st	270 sst	

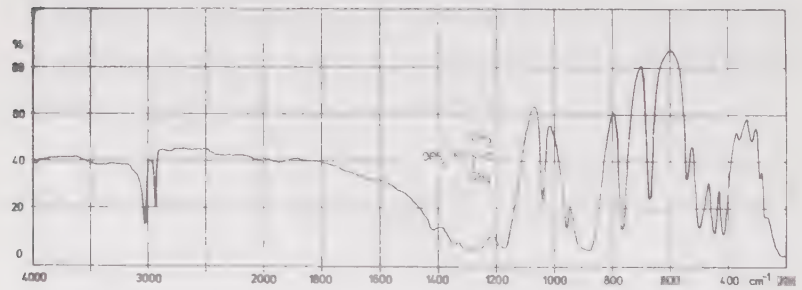


Abb. 1 UR-Spektrum von $(CH_3)_2S(O)=N-P(O)F_2$

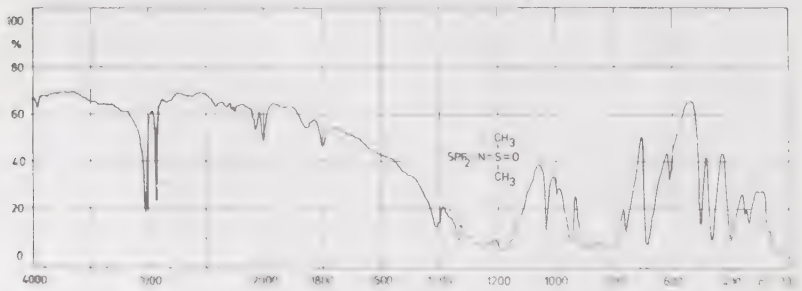


Abb. 2 UR-Spektrum von $(CH_3)_2S(O)=N-P(S)F_2$

Die Abbildung 1 zeigt bei 1305-1250 bzw. 1280-1230 cm^{-1} die für die (S=O)-Valenzschwingung charakteristische Absorption mit sehr starker Intensität. Auch die ν(S=N)-Schwingungen treten bei 1190-1170 cm^{-1} intensitätsstark auf. Die ν(P=O) findet man bei 1305 cm^{-1} und die ν(P=S) bei 610 cm^{-1}.

Tabelle 3: Ultrarotspektren von $(CH_3)_2S(O)=N-R$, R = $-SO_2F$ und $-SO_2CF_3$ [26]. (Werte in cm^{-1})

R = CF_3SO_2-	R = FSO_2-	Zuordnung
3060 m	3045 st	ν_{as} (CH)
2950 m	2945 st	ν_s (CH)
-	1420 st	?
1352 st	1368 sst	ν_{as} (S=O)
-	1335 st	?
1321 s	1322 st	$\delta(CH_3)$
1258 st	1235 sst	ν_s (S=O) } ν(S=O)
1211 sst	-	ν_{as} (C-F) } ν(S=O)
1183 sst	1180 sst	ν(S=N)
1136 m	-	ν_s (C-F)
1063 m	1086 sst	} δ (CH)
1029 m	1025 st	} δ (CH)
-	995 m	
950 st	945 st	ν(S-N)
-	800 sst	ν(S-F)
785 st	-	δ (CF)
770 m	768 m	
751 m	742 sst	
675 st	680 m	

$R = CF_3SO_2-$	$R = FSO_2-$	Zuordnung
629 sst	605 st	
576 st	-	
557 s	547 st	
526 s	495 st	
460 st	453 m	
443 m	432 sst	

In Tabelle 3 werden die Ultrarotspektren von $(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$ und $(CH_3)_2S(O)=N-SO_2CF_3$ [26] miteinander verglichen.

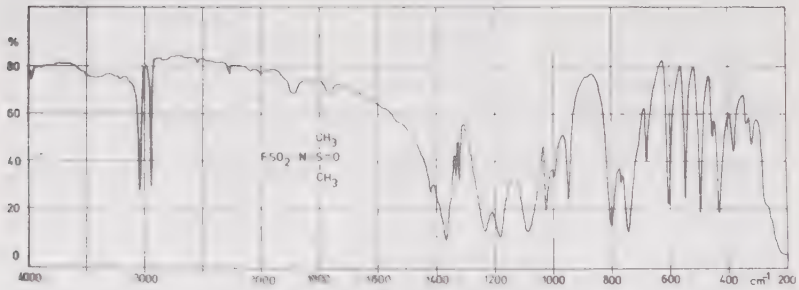


Abb. 3 UR-Spektrum von $(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$

Tabelle 4: Ultrarotspektren von $(CH_3)_2S(O)=N-R$, $R = -C(CH_3)=N-SO_2F$ und $-FS(O)=N-SO_2F$ (Werte in cm^{-1})

$R = -FS(O)=N-SO_2F$	$R = -C(CH_3)=N-SO_2F$	Zuordnung
3025 st	3040 m	ν_{as} (CH)
2930 st	2940 m	ν_s (CH)
-	1610 m	ν(C=N)
1410 - 1385 sst	1485 sst	ν_{as} (S=O)
-	1435 st	?
1340 - 1310 sst	1365 sst	$\delta(CH_3)$
-	1325 m	?
-	1305 m	
1260 - 1200 sst	1205 sst	ν_s (S=O)
1130 - 1095 sst	1180 sst	ν(S=N)
-	1060 m	
-	1045 st	δ (CH)
-	1015 st	
998 st	990 m	
950 st	938 m	ν (S-N)
830 sst	860 st	
807 sst	-	ν(S-F)
765 sst	770 st	
-	755 st	
718 sst	720 st	
670 st	680 m	
-	646 st	

R = $-FS(O)=N-SO_2F$	R = $-C(CH_3)=N-SO_2F$	Zuordnung
615 st	605 m	
580 m	-	
555 st	-	
535 sst	535 m	
480 st	-	
455 st	450 m	
430 st	-	
362 m	370 m	

Die Tabelle 4 beschreibt die Ultrarotspektren von $(CH_3)_2S(O)=N-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{S}}=N-SO_2F$ und $(CH_3)_2S(O)=N-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}=N-SO_2F$.

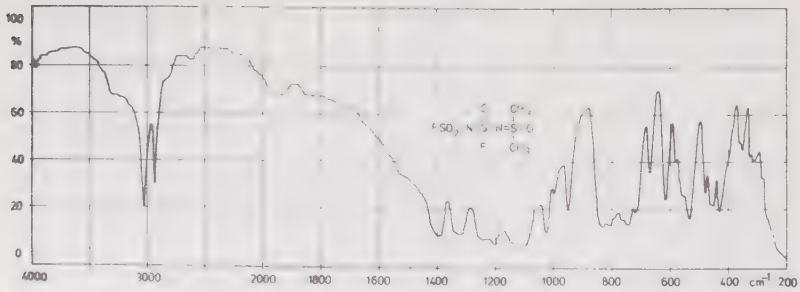


Abb. 4 UR-Spektrum von $(CH_3)_2S(O)=N-\overset{\overset{F}{|}}{S}(O)=N-SO_2F$

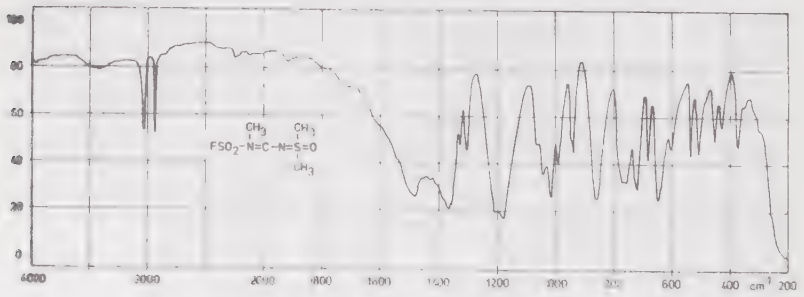


Abb. 5 UR-Spektrum von $(CH_3)_2S(O)=N-C(CH_3)=N-SO_2F$

Wie aus den Tabellen 3 und 4 zu ersehen ist, kann man die symmetrische (SO_2)-Valenzschwingung der Gruppe R schwer zuordnen, da im gleichen Bereich auch die ν(S=O) des $(CH_3)_2S(O)=N$-Restes auftritt. Die Lage der ν(S=N) bleibt im allgemeinen konstant. In allen Spektren der Verbindungen 1-5 beobachtet man bei 1190-1170 cm^{-1} eine breite, sehr starke Absorption der (S=N)-Valenzschwingung. Die ν(S-F) wird bei 800 cm^{-1} gefunden. Vergleicht man die Spektren der Verbindungen, die neben einem $(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{S}}=N$-Rest eine SO_2-Gruppe aufweist, so findet man $\nu_m(SO_2)$ um 90-70 Wellenzahlen höher als ν(S=O) des $(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{S}}=N$-Restes (Tabelle 4).

Tabelle 5: (Werte in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu_m(S=O)$ [a]	$\nu(S=O)$ [b]
$(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$	1368	1235	1302	1235
$(CH_3)_2S(O)=N-SO_2CF_3$ (26)	1352	1258	1305	1211
$(CH_3)_2S(O)=N-\overset{F}{S}(O)=N-SO_2F$	1410-1385	1205	1314	1260-124
$(CH_3)_2S(O)=N-\overset{CH_3}{\overset{\|}{C}}=N-SO_2F$	1485	1205	1345	

a) Die mittlere berechnete (SO)-Valenzschwingung

b) Die ν(S=O)-Schwingung der $(CH_3)_2S(O)=N$-Gruppe

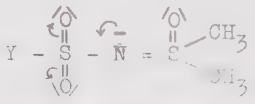
Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Der Bindungszustand des $X-SO_2-Y$ Moleküls läßt sich durch die mesomeren Grenzformen I und II beschreiben,

I ⟷ II

wobei X = $-N=S(=O)(CH_3)_2$, $-N=S(=O)(F)-N=S(=O)(CH_3)_2$, $-N=C(CH_3)_2-N=S(=O)(CH_3)_2$

und Y = -F, $-CF_3$ ist.

Das Maß der $d_\pi - p_\pi$-Überlappung zwischen dem Schwefelatom und dem Sauerstoffatom hängt sehr stark von den Substituenten X und Y ab.
Wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Substituenten X besteht die Möglichkeit zur Ausbildung von π-Bindungen zwischen dem Schwefel- und Stickstoffatom.



III

Durch die Beteiligung von X an der Resonanzstabilisierung des $X-SO_2-Y$-Moleküls nimmt die Bindungsstärke und damit die Kraftkonstante in den Substituenten des X-Teiles ab. So kommt es zu einer Vergrößerung des SO-Abstandes und damit zu einer Verschiebung der ν(SO)-Banden nach niederen Wellenzahlen.

In Tabelle 6 werden die ν(SO)- und ν(S=N)-Schwingungen mit bekannten Verbindungen verglichen.

Tabelle 6:

Verbindung	ν(S=O)	ν(S=N)
$(CH_3)_2S(O)=NH$ (23)	1219	1039
$(CH_3)_2S(O)=NLi$ (23)	1290	1048
$(CH_3)_2S(O)=N-Si(CH_3)_3$ (23)	1285	1157
$(CH_3)_2S(O)=N-SO_2CF_3$ (26)	1211	1183
$(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$	1235	1180
$(CH_3)_2S(O)=N-P(O)F_2$	1305-1250	1190-1170
$(CH_3)_2S(O)=N-S(O)=N-SO_2F$ (F)	1260-1240	1130-1095
$(CH_3)_2S(O)=N-C(CH_3)=N-SO_2F$	-	1180

2.5.2. Kernmagnetische Resonanzspektren

Zur eindeutigen Charakterisierung der Verbindungen 1-5 werden ^{19}F-, ^{1}H- und ^{31}P-KMR-Spektren herangezogen. Die Fluor-Phosphor-Derivate 1 und 2 weisen im ^{1}H-KMR-Spektrum (Tab. 7) ein Dublett bei δ_{S-CH_3} = -3,6 ppm auf. Sie zeigen eine ^{1}H- ^{31}P-long-range-Kopplung üb zwei Heteroatome und ein Kohlenstoffatom hinweg(29). Die Kopplungskonstanten betragen 1,7 Hz. Eine ^{1}H-^{19}F-Spin-Spin-Kopplung über drei Heteroatome und ei Kohlenstoffatom kann bei den anderen Derivaten nicht mehr beobachtet werden.

Tabelle 7: ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Daten

Verbindung	δ_{S-CH_3} (ppm)	δ_{C-CH_3} (ppm)	δ_F (ppm)	δ_P (ppm)	J_{P-F} (Hz.)	J_{H-P} (Hz.)	J_{F-F} (Hz.)
$(CH_3)_2S(O)=N-C(CH_3)=N-SO_2F$	-2,8	-1,6	-52,5	-	-	-	-
$(CH_3)_2S(O)=N-Si(CH_3)_3$ (23)	-2,9	-	-	-	-	-	-
$(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$	-3,6	-	-60,9	-	-	-	-
$(CH_3)_2S(O)=N-POF_2$	-3,6(d)	-	70,0(d)	16,2(t)	980	1,7	-
$(CH_3)_2S(O)=N-PSF_2$	-3,6(d)	-	34,2(d)	18,0(t)	1076,5	1,7	-
$(CH_3)_2S(O)=N-\underset{F}{S(O)}=N-SO_2F$	-3,8	-	FSO_2:-56,5 FSO:-68,8	-	-	-	7,5

d: Dublett t: Triplett

Vergleicht man in der Tab. 7 die Lage der Resonanzsignale der Methylgruppen, so zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Art des Substituenten am Stickstoffatom. Das Resonanzsignal wird nach niederen Feldstärken verschoben, wenn die Gruppen die Elektronendichte an den Methylprotonen verringern (1-4). Umgekehrt bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte eine stärkere Abschirmung und damit eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung. Auch ^{19}F- und ^{31}P-KMR-Messungen zeigen die (Tab. 7) zu erwartenden F-F und P-F-Wechselwirkungen (1,2 und 4).

2.5.3. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen 1-5 zeigen große Ähnlichkeiten. Die Spektren von FSO_2-N=S(O)-N=C(O)(CH_3)$_2$ und FSO_2-N=C(CH_3)-N=S(O)(CH_3)$_2$ wurden unter Aufheizen erhalten. Infolge nicht reproduzierbarer Bedingungen ist eine quantitative Auswertung daher nicht möglich. Aus Tabelle 8 und 9 gehen die Massenspektren von $(CH_3)_2S(O)=NH$ [30], $(CH_3)_2S(O)=N-SO_2F$, $(CH_3)_2S(O)=N-PSF_2$ und $(CH_3)_2S(O)=N-POF_2$ hervor. Sie zeigen im wesentlichen das gleiche Erscheinungsbild wie Dimethylsulfoximid. Der Molekülpeak tritt mit der höchsten Intensität auf. Als nächste gleichartige Fragmentierung der Verbindungen 1-5 beobachtet man $(M-CH_3)^+$.

Tabelle 8:

$(CH_3)_2S(=O)=NH$ (30)			$FSO_2-N=S(=O)(CH_3)_2$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
93	67	$(CH_3)_2SONH$	175	100	$FSO_2NSO(CH_3)_2$
78	100	CH_3SONH	160	85	FSO_2NSOCH_3
77	8,3	CH_3SON	156	11,1	$SO_2NSO(CH_3($2
63	12,5	CH_3SO	126	8,4	SO_2NSO
62	6,2	$(CH_3)_2S$	83	7	SO_2F
61	6,2	CH_3SN	78	20,2	CH_3SONH
60	35,4	CH_2SN	77	23	CH_3SON
50	4,1	H_2SO	67	48,6	SOF
49	4,1	HSO	64	3,5	SO_2
48	4,0	SO	63	72	CH_3SO
47	8,5	CH_3S	61	24,3	CH_3SN
46	6,2	SN	48	13,2	SO
45	6,2	CHS	47	8,3	CH_3S
			46	31,9	SN
			45	17,4	CHS

Tabelle 9:

OPF_2-N=S(O)$(CH_3)_2$			SPF_2-N=S(O)$(CH_3)_2$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
177	100	$OPF_2NSO(CH_3)_2$	193	100	$SPF_2NSO(CH_3)_2$
162	88,3	OPF_2NSOCH_3	178	17,4	SPF_2NSOCH_3
158	2,4	$OPFNSO(CH_3)_2$	177	5,1	$SPF_2NS(CH_3)_2$
145	2,4	$PF_2NS(CH_3)_2$	174	2,8	$SPFNSO(CH_3)_2$
131	50	OPF_2NS	163	18,8	SPFNSO
112	2,0	PFNSO	147	30,4	SPF_2NS
85	29,8	OPF_2	130	26,8	PF_2NSCH_3
78	10,7	CH_3SONH	115	12,3	SPF_2N
77	9,5	CH_3SON	112	3,6	PFNSO
69	29,8	PF_2	101	18,1	SPF_2
63	32,2	CH_3SO	93	18,9	PNSO
60	37	CH_2NS	78	9,4	CH_3SONH
48	20,2	SO	77	5,1	CH_3SON
47	15,5	CH_3S	69	35,5	PF_2
46	50	NS	63	12,1	CH
45	31	PN, CHS	48	4,3	SO
			47	11,6	SC
			46	44,3	NS
			45	14,5	PN

Daher muß man annehmen, daß in den neuen Derivaten des Dimethylsulfoximids die C-S-Bindung bevorzugt vor der S=N-Doppelbindung gespalten wird. Die Spektren der Verbindungen 4 und 5 werden im experimentellen Teil wiedergegeben.

2.5.4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sorgfältig getrocknete Lösungsmittel und heiß zusammengesetzte Glasgeräte fanden für die Versuche Verwendung. Die UR-Spektren vermaßen wir mit dem Ultrarot-Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325. Die Aufnahme der Substanzen erfolgte einmal als KBr-Preßlinge, zum anderen verrieben in Nujol zwischen KBr-Platten. Es konnten so die Banden eliminiert werden, die infolge Hydrolyse die Spektren der Preßlinge verfälschen.
Die KMR-Spektren wurden im Falle der ^{1}H- und ^{19}F-Spektren mit dem Varian A 56/60-Spektrometer, im Falle der ^{31}P-Spektren im Bruker HFX-Gerät vermessen. Für die ^{19}F-KMR-Untersuchungen diente $CFCl_3$, für ^{1}H-KMR- $(CH_3)_4Si$ und für ^{31}P-KMR- Spektren 85 proz. H_3PO_4 als äußerer Standard.
Die Molekulargewichte wurden osmometrisch in Benzol bestimmt. Die Massenspektren wurden mit einem UF CH4 Atlas-Massenspektrometer aufgenommen.
Die Ausgangsverbindungen $(CH_3)_2S(O)=NH$ [23], $S_2O_5F_2$ [31], $S=PF_2Br$ [32] und $FSO_2N=C(CH_3)Cl$ [33] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

N-Difluorphosphoryl-dimethylsulfoximid (1):

14,0 g (0,1 Mol) $P(O)F_2Cl$ werden wie bei (2) mit 18,6 g (0,2 Mol) Dimethylsulfoximid umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wird der Rückstand zweimal bei 80°/0,01 Torr sublimiert. Ausbeute 13 g (74%).

$C_2H_6F_2NO_2PS$ (177,1) Ber. C 13,57 H 3,42 F 21,42
Gef. C 13,6 H 3,4 F 21,5
Ber. N 7,92 P 17,50 S 18,10
Gef. N 7,8 P 17,7 S 18,2

^{19}F-KMR: δ_F=70,0 ppm d, J_{F-P} = 980 Hz.
^{1}H-KMR: δ_H=-3,6 ppm d, J_{H-P} = 1,7 Hz.
^{31}P-KMR: δ_P=16,2 ppm t.

UR: 3030 st, 2930 st, 2070 s, 2000 s, 1950 s, 1415 sst, 1345 sst, 1310-1250 sst, 1190-1170 sst, 1040 st, 957 sst, 910-870 sst, 765 sst, 670 st, 545 st, 500 sst, 448 sst, 417 sst, 360 m, 320 m, 290 st, 270/cm st.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 177 die folgenden Bruchstücke:
POF_2NSOCH_3 (162), $POFNSO(CH_3)_2$ (158), $PF_2NSO(CH_3)_2$ (142), POF_2NS (131), PFNSO (112), POF_2 (85), $SO(CH_3)_2$ (78), PF_2 (69), $SOCH_3$ (63), SO (48), SCH_3 (47), NS (46), PN (45).

N-Difluorthiophosphoryl-dimethylsulfoximid (2):

Zu 18,1 g (0,1 Mol) $P(S)F_2Br$, gelöst in 150 ccm trockenem CH_3CN, tropft man langsam unter Kühlung (Aceton/Trockeneis) und Rühren 18,6 g (0,2 Mol) Dimethylsulfoximid, gelöst in 50 ccm trockenem CH_3CN. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Dimethylsulfoximidhydrobromid wird unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert und das CH_3CN im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird zweimal bei 60°/0,01 Torr sublimiert. Ausbeute 15 g (78%).

$C_2H_6F_2NOPS_2$ (193,2) Ber. C 12,45 H 3,10 F 19,70
Gef. C 12,4 H 2,9 F 20,0
Ber. N 7,25 P 16,0 S 33,20
Gef. N 7,1 P 15,9 S 33,1

^{19}F-KMR: δ_F=34,2 ppm d, J_{F-P} = 1076,5 Hz.
^{1}H-KMR: δ_H=-3,6 ppm d, J_{H-P} = 1,7 Hz.
^{31}P-KMR: δ_P=-48 ppm t.

UR: 3020 st, 2930 st, 2250 s, 2070 s, 2000 s, 1850 s, 1800 s, 1410 sst, 1335 sst, 1315 sst, 1280-1230 sst, 1190-1170 sst, 1035 sst, 950 sst, 905-885 sst, 855 sst, 820 sst, 763 sst, 687 sst, 610 sst, 504 sst, 400 sst, 350 st, 270/cm sst.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 193 die folgenden Bruchstücke: SPF_2NSOCH_3 (178), $SPF_2NS(CH_3)_2$ (177), $SPFNSO(CH_3)_2$ (174), SPF_2NSO (163), SPF_2NS (147), PF_2NSCH_3 (130), SPF_2N (115), PFNSO (112), SPF_2 (101), PNSO (93), $HNSO(CH_3)$ (78), PF_2 (69), CH_3SO (63), SO (48), SCH_3 (47), NS (46), FN (45).

N-Fluorsulfonyl-dimethylsulfoximid (3):

18,2 g (0,1 Mol) $S_2O_5F_2$ werden wie bei (2) beschrieben mit 18,6 g (0,2 Mol) Dimethylsulfoximid in trockenem Äther umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Abziehen des Äthers im Vakuum wird der Rückstand zweimal bei 100°/0,01 Torr sublimiert. Ausbeute 14 g (80%).

$C_2H_6FNO_3S_2$ (175,1) Ber. C 13,74 H 3,43 F 10,86
Gef. C 13,8 H 3,4 F 10,9
Ber. N 8,01 S 36,55
Gef. N 8,0 S 36,5

^{19}F-KMR: δ_F=-60,9 ppm s.
^{1}H-KMR: δ_H=-3,6 ppm s.

UR: 3045 st, 2945 st, 2270 s, 2080 s, 2000 s, 1890 s, 1765 s, 1420 st, 1368 sst, 1335 st, 1322 st, 1235 sst, 1180 sst, 1086 sst, 1025 st, 995 m, 945 st, 800 sst, 768 m, 742 sst, 680 m, 605 st, 547 st, 495 st, 453 m, 432 sst, 380 m, 338 m, 320/cm m.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 175 die folgenden Bruchstücke: FSO_2NSOCH_3 (160), $SO_2NSO(CH_3)_2$ (156), SO_2NSO (126), SO_2F (83), $SO(CH_3)_2$ (78), $NSOCH_3$ (77), SOF (67), SO_2 (64), $SOCH_3$ (63), $NSCH_3$ (61), SO (48), SCH_3 (47), NS (46).

N-(Fluor-fluorsulfonylimino-sulfinyl)-dimethylsulfoximid (4):

18,3 g $FSO_2N=S(O)F_2$ (0,1 Mol) werden wie bei (2) beschrieben mit 18,6 g (0,2 Mol) Dimethylsulfoximid in trockenem Äther umgesetzt. Die ätherische Phase wird abgetrennt und der Äther im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird zweimal bei 70°/0,01 Torr sublimiert. Ausbeute 20 g (77%).

$C_2H_6F_2N_2O_4S_3$ (256,2) Ber. C 9,38 H 2,34 F 14,84
Gef. C 9,9 H 2,5 F 14,7
Ber. N 10,95 S 37,52
Gef. N 10,7 S 37,1

^{19}F-KMR: $\delta_{F-SO} = -56,5$ d, $\delta_{F-SO_2} = -63,1$ ppm d, $J_{F-F} = 7,5$ Hz.

^{1}H-KMR: $\delta_H = -3,8$ ppm

UR: 3025 st, 2930 st, 1930 s, 1410-1385 sst, 1340-1310 sst, 1260-1200 sst, 1130-1095 sst, 998 st, 950 st, 830 sst, 807 sst, 765 sst, 745 sst, 718 sst, 670 st, 615 st, 580 m, 555 st, 535 sst, 480 st, 455 st, 430 st, 362 m, 352

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 256 die folgenden Bruchstücke: $FSO_2NSOFNSOCH_3$ (241), $FSO_2NSONSO(CH_3)_2$ (237), $FSO_2NSONSCH_3$ (206), $NSOFNS(CH_3)_2$ (157), SO_2NS (110), FSO_2 (83), $SO(CH_3)_2$ (78), SOF (67), $SOCH_3$ (63), SO (48), SCH_3 (47), NS (46).

N-(1-Fluorsulfonylimino-äthyl)-dimethylsulfoximid (5):

15,9 g (0,1 Mol) $FSO_2N{=}C(CH_3)Cl$ werden, wie bei (2) beschrieben mit 18,6 g (0,2 Mol) Dimethylsulfoximid in trockenem Äther umgesetzt. Der feste Rückstand wird mit Äther extrahiert. Man erhält einen farblosen Festkörper. Ausbeute 18 g (83%).

$C_4H_9FN_2O_3S_2$ (216,1) Ber. C 22,35 H 4,15 F 8,78
Gef. C 22,2 H 4,2 F 9,0
Ber. N 12,94 S 29,62
Gef. N 12,8 S 29,8
Mol.-Gew. 237 (osmometr. in Benzol)

^{19}F-KMR: (bei ca. 150°C in der Schmelze): δ_F=-52,5 ppm s.

^1H-KMR: δ_{C-CH_3}= -1,6 s, δ_{S-CH_3} -2,8 ppm s.

UR: 3040 m, 3030 m, 2940 m, 1610 m, 1485 sst, 1435 st 1365 sst, 1325 m, 1305 m, 1205 sst, 1180 sst, 1060 m, 1045 st, 1015 st, 990 m, 938 m, 860 st, 770 st, 755 st, 720 st, 680 m, 646 st, 605 m, 535 m, 508 m, 450 m, 370 m, 295/cm m.

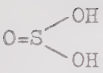
Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 216 die folgenden Bruchstücke: $FSO_2NCNSO(CH_3)_2$ (201), $NCCH_3NSO(CH_3)_2$ (133), FSO_2NCCH_3 (124), $NCNSO(CH_3)_2$ (118), FSO_2 (83), $SO(CH_3)_2$ (78) und eine Vielzahl kleinerer Bruchstücke.

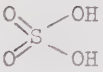
3. Zu den Perfluoralkylschwefelverbindungen

Perfluoralkylverbindungen des zwei-, vier- und sechsbindigen Schwefels haben in den letzten zwanzig Jahren besonderes wissenschaftliches und praktisches Interesse gefunden [34-37]. In diesem Zusammenhang hat man zahlreiche Perfluoralkyl-schwefelverbindungen dargestellt und deren Reaktionen eingehend studiert [38].

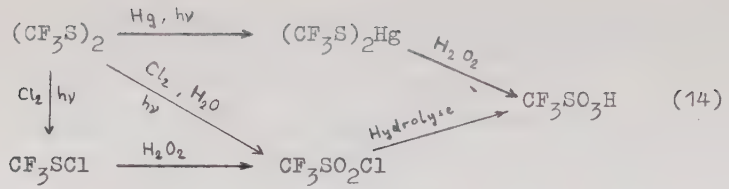
Tauscht man in den Säuren des Schwefels mit der Oxidationszahl +2, +4 und +6 die OH-Gruppen gegen den Perfluoralkylrest Rf aus, so gelangt man zu Perfluoralkanschwefelsäuren folgender Zusammensetzung:

a. Rf-S-OH

b.  Rf-S(=O)-OH

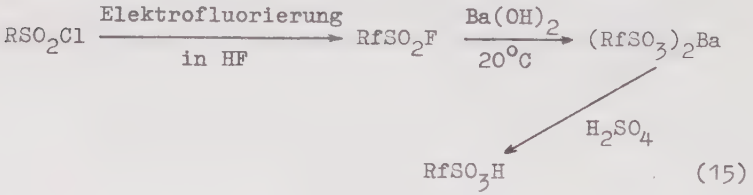
c.  Rf-S(=O)(=O)-OH

Perfluoralkansulfensäuren kennt man im freien Zustand bisher noch nicht. Jedoch wurden zahlreiche Perfluoralkylderivate dieser Säure dargestellt [38]. Im Gegensatz zu Perfluoralkansulfensäuren sind die Perfluor alkansulfonsäuren und deren Derivate leicht zugänglich [9,39].



(14)

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese der Perfluoralkansulfonsäuren ist die Elektrofluorierung der Alkansulfonylchloride in wasserfreiem HF. Anschließend wird mit Barytwasser hydrolisiert. Die freie Säure kann dann aus dem Bariumsalz der Perfluoralkansulfonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden [39,10].



(15)

Die Chemie der Perfluoralkansulfonsäuren und deren Derivate wurde in den letzten Jahren ausgiebig untersucht. Im folgenden Kapitel werden einige Reaktionen mit den Perfluoralkansulfinsäuren verglichen.
In der Literatur wurde bisher über Perfluoralkansulfinsäurederivate sehr wenig berichtet, da die Ausgangsverbindungen schwer zugänglich sind. Dabei werden CS_2, $(CF_3)_2CS$, CF_3SCl oder $(CF_3S)_2$ mit einem geeigneten Fluorierungsmittel zum CF_3SF_3 umgesetzt [40-42].

$CF_3S(O)F$ läßt sich daraus durch partielle Hydrolyse herstellen.

$$CF_3SF_3 + H_2O \longrightarrow CF_3S(O)F + 2HF \qquad (16)$$

Direkt zugänglich ist $C_2F_5S(O)F$ aus Tetrafluoräthylen und Thionyldifluorid in Gegenwart von Cäsiumfluorid als Katalysator [40].

3.1. Perfluoralkansulfinsäuren; Darstellung, Eigenschaften

Gegenstand des vorliegenden Teiles dieser Arbeit war die Entdeckung der bislang unbekannten Perfluoralkansulfinsäuren der allgemeinen Formel $RfSO_2H$ [14]. Obwohl Metallsalze [43] schon mehrmals beschrieben wurden, gelang es bis jetzt nicht, die freien Säuren zu synthetisieren. Die Reaktion von Perfluoralkansulfonylfluoriden mit wasserfreiem Hydrazin bei tiefen Temperaturen war bereits bekannt [44,64].

$$RfSO_2F \xrightarrow[-5^oC\ bis\ 30^oC]{NH_2\text{-}NH_2} RfSO_2NH\text{-}NH_2 \xrightarrow[-5^oC\ bis\ 30^oC]{Cl_2/HCl} RfSO_2Cl$$

Jedoch hat man die intermediär entstandenen Perfluoralkansulfonsäure-hydrazide mit elementarem Chlor weiter zu Perfluoralkansulfonylchloriden umgesetzt. Perfluoralkansulfonylfluoride können direkt mit wasserfreiem Hydrazin in einem geeigneten Lösungsmittel zu den Hydrazoniumsalzen der Sulfinsäuren reduziert werden. Die freien Säuren werden anschließend durch Ansäuern mit starken Säuren (HCl, H_2SO_4 oder H_3PO_4) dem Hydrazoniumsalz gewonnen.

$$2\ RfSO_2F + 5\ NH_2\text{-}NH_2 \longrightarrow 2\ RfS(O)O\left[N_2H_5\right] + 2\left[N_2H_5\right]F + N_2 \qquad (18)$$

Tabelle 10: Die neuen Perfluoralkansulfinsäuren

	Rf	Kp/Torr	Ausbeute (%)
6	CF_3	39/1	74
7	$n\text{-}C_4F_9$	64/1	78
	$n\text{-}C_8F_{17}$	-	80

Perfluoralkansulfonylfluoride werden durch Elektrofluorierung [39,10] in hoher Ausbeute gewonnen, so daß Perfluoralkansulfinsäuren im halbtechnischen Maßstab im Labor zugänglich sind. Die freien Säuren sind an der Luft rauchende, wasserklare Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Papier wird von diesen Säuren verkohlt. Das chemische Verhalten wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1.1. Perfluoralkansulfinsäure-chloride

Ratcliff und Shreeve [40] berichteten über die Synthese der ersten Perfluoralkansulfinsäure-halogenide. Nachdem sie zuerst das $CF_3S(O)F$ isoliert hatten (Vgl. Gl. 16), setzten sie die Perfluoralkansulfinsäure-fluoride mit Halogenwasserstoffen zu den entsprechenden Säurehalogeniden um.

X = Cl, Br (19)

Die Reaktionsprodukte konnten sie durch Gaschromatographie trennen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung der Perfluoralkansulfinsäuren interessierten uns besonders die Perfluoralkansulfinsäure-chloride und ihr chemisches Verhalten.

Die Stabilität der Perfluoralkansulfinsäuren kann mit entsprechenden Sulfonsäuren verglichen werden. Die Sulfonsäuren kann man durch eine größere Anzahl gleichwertiger mesomerer Grenzformeln beschreiben:

Dieses bestätigt auch die erhöhte Reaktivität der Perfluoralkansulfinsäuren gegenüber ihren Sulfonsäureanalogen. Die Perfluoralkansulfonsäuren reagieren erst mit sehr starken Chlorierungsmitteln wie elementarem Chlor oder Phosphorpentachlorid zu den Säurechloriden [10,39,43]. Ratcliff und Shreeve [45] setzten die Sulfonsäureanhydride mit Natriumchlorid um und erhielten die Sulfonsäurechloride.

Bei den Umsetzungen von Perfluoralkansulfinsäuren mit Thionylchlorid konnten wir die Sulfinsäurechloride in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

$$Rf\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}\text{-}OH + SOCl_2 \xrightarrow{25^oC} Rf\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}\text{-}Cl + HCl + SO_2 \qquad (21)$$

$$Rf = CF_3\text{-},\ n\text{-}C_4F_9\text{-}$$

Als weitere Chlorierungsmittel eignen sich PCl_5 oder PCl_3.

$$RfS(O)OH + PCl_5 \longrightarrow RfS(O)Cl + POCl_3 + HCl \qquad (22)$$

$$3\ RfS(O)OH + PCl_3 \longrightarrow 3\ RfS(O)Cl + H_3PO_3 \qquad (23)$$

$$Rf = CF_3\text{-},\ n\text{-}C_4F_9\text{-}$$

$$\underline{8} \qquad \underline{9}$$

Die Umsetzungen verlaufen glatt bei Raumtemperatur. Für die Darstellung von $n\text{-}C_4F_9S(O)Cl$ ist die Reaktion mit Phosphorpentachlorid weniger geeignet, da sich das entstehende $POCl_3$ und $n\text{-}C_4F_9S(O)Cl$ schwierig trennen lassen.

Bei der Umsetzung von n-Perfluorbutansulfinsäuren mit Thionylchlorid muß das Thionylchlorid stets in größerem Überschuß vorhanden sein, da sonst das Säurechlorid mit der Säure zum Säureanhydrid reagiert.

$$RfS(O)Cl + RfS(O)OH \longrightarrow RfS(O)O(O)SRf + HCl \qquad (24)$$

$$Rf = n\text{-}C_4F_9\text{-}$$

$$\underline{10}$$

Bei der Perfluormethansulfinsäure ist dies jedoch nicht der Fall, da das entstehende Säurechlorid während der Reaktion ständig abdestilliert wird. So kann die Säure mit dem Säurechlorid nicht weiterreagieren. Das Anhydrid der Perfluormethansulfinsäure läßt sich aus dem Silbersalz [46] der Säure mit dem Säurechlorid darstellen. Das gemischte Anhydrid der Perfluoralkansulfinsäuren ist durch die Reaktion (24) nicht zugänglich.

$$CF_3S(O)OH + n\text{-}C_4F_9S(O)Cl \longrightarrow CF_3S(O)Cl + n\text{-}C_4F_9S(O)OH \quad (25)$$

Man erhält unter Austausch der Chloratome stets das leichter flüchtige Säurechlorid.

3.1.2. Perfluoralkansulfinsäure-ester

Sauer und Shreeve [47] setzten Alkohole mit Sulfinsäurefluoriden zu den entsprechenden Estern um.

$$CF_3S(O)F + ROH \longrightarrow CF_3S(O)OR + HF \quad (26)$$

$$R = CH_3\text{-},\ C_2H_5\text{-},\ CH_2\text{-}CF_3$$

Der entstehende Fluorwasserstoff verhindert jedoch eine saubere Trennung der Reaktionsprodukte.
Es ist bereits bekannt, daß Perfluoralkansulfonsäure sich an Doppelbindungen anlagern können [48]. Auch die Perfluoralkansulfonsäureanhydride lassen sich mit dem Siliziumäther oder die Silberperfluoralkansulfonate mit Trimethylchlorsilan zu den Trimethylsilylestern überführen [49].

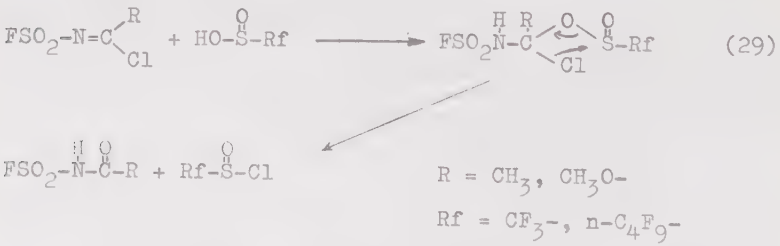
$$CF_3SO_3Ag + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow CF_3SO_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3 + AgCl \quad (27)$$

Nach unseren Untersuchungen reagieren Perfluoralkansulfinsäuren mit Trimethylchlorsilan oder Trimethylchlorstannan exotherm unter Chlorwasserstoffabspaltung.

$$RfS(O)OH + (CH_3)_3MCl \longrightarrow Rf\text{-}S(O)\text{-}O\text{-}M(CH_3)_3 + HCl \quad (28)$$

11	Rf = CF_3-	M = Si
12	Rf = CF_3-	M = Sn
13	Rf = n-C_4F_9-	M = Si
14	Rf = n-C_4F_9-	M = Sn

Die isolierten Verbindungen 11-14 sind farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen. Versuche, Perfluoralkansulfinsäuren an die N=C-Doppelbindungen anzulagern, die ein Chloratom an dem Kohlenstoff gebunden enthalten, haben gezeigt, daß dabei das Chloratom stets ausgetauscht wird.



$$FSO_2\text{-}N{=}C(R)(Cl) + HO\text{-}S(=O)\text{-}Rf \longrightarrow FSO_2\text{-}N(H)\text{-}C(R)(Cl)\text{-}O\text{-}S(=O)\text{-}Rf \quad (29)$$

$$FSO_2\text{-}N(H)\text{-}C(=O)\text{-}R + Rf\text{-}S(=O)\text{-}Cl$$

R = CH_3, CH_3O-

Rf = CF_3-, n-C_4F_9-

Anhand der UR-Spektren konnten die Reaktionsprodukte charakterisiert werden.

5.1.3. Perfluoralkansulfinsäure-amide

Perfluoralkansulfonsäure-amide sind seit langen Jahren bekannt [39]. Man hat zur Darstellung die Säurehalogenide bzw. Säureanhydride mit Aminen umgesetzt [39].

$$CF_3SO_2F + NH_3 \longrightarrow CF_3SO_2NH_2 + HF \qquad (30)$$

Über einige Amide von Trifluormethansulfinsäuren wird in der Literatur [47] berichtet.
Roesky und Giere [26] haben die Spaltungsreaktionen von Anhydriden mit Siliziumstickstoffverbindungen untersucht.

$$CF_3SO_2OSO_2CF_3 + HN\,Si(CH_3)_3\,_2 \longrightarrow CF_3SO_2\overset{H}{\dot{N}}\text{-}Si(CH_3)_3 + CF_3SO_2OSi(CH_3)_3 \qquad (31)$$

Uns interessierte das chemische Verhalten von Perfluoralkansulfinsäurechloriden gegenüber Siliziumstickstoffverbindungen und Aminen.

$$RfS(O)Cl + (CH_3)_3Si\text{-}\overset{R}{\dot{N}}\text{-}Si(CH_3)_3 \longrightarrow RfS(O)\text{-}\overset{R}{\dot{N}}\text{-}Si(CH_3)_3 + (CH_3)_3SiCl$$

Rf = CF_3 R = H
15

Rf = n-C_4F_9 R = H
16

Rf = n-C_4F_9 R = CH_3
17

$$RfS(O)Cl + 2\ RNH_2 \longrightarrow RfS(O)\overset{H}{N}R + RNH_3Cl \qquad (33)$$

Rf = CF_3 R = CH_3
18

Rf = n-C_4F_9 R = CH_3
19

Rf = n-C_4F_9 R = H
20

Die Reaktivität der Perfluoralkansulfinsäure-chloride ist vergleichbar mit der von Sulfonsäurederivaten. So reagieren sie bereits in oder ohne Lösungsmittel mit den Siliziumstickstoffverbindungen bei Raumtemperatur stark exotherm. Mit Aminen setzt die Reaktion schon bei -80°C ein.
Die Reaktionsprodukte lassen sich sehr leicht destillativ abtrennen. Die Siliziumstickstoffderivate der Sulfinsäuren sind recht hydrolyseempfindlich. Beim Stehenlassen an der Luft entstehen daraus die Sulfinsäureamide.

$$RfS(O)\text{-}\overset{H}{N}\text{-}Si(CH_3)_3 + H_2O \longrightarrow Rf\text{-}S(O)NH_2 + (CH_3)_3SiOH$$

Rf = CF_3-, n-C_4F_9- (34)

Durch UR-Spektren und Analyse, sowie durch die Siedepunkte konnten wir die Produkte mit den Amiden vergleichen.

3.1.4. Perfluoralkansulfinsäure-trichlorphosphoranylidene

Kirsanov [50] berichtet zum ersten Mal über Reaktionen von Aminen oder Säureamiden mit Phosphorpentachlorid. Beide Wasserstoffatome des Amins werden durch eine PCl_3-Gruppe ersetzt.

$$R\text{-}NH_2 + PCl_5 \longrightarrow R\text{-}N{=}PCl_3 + 2\ HCl \qquad (35)$$

Roesky [11,51] isolierte bei der Reaktion von Perfluoralkansulfonsäureamiden mit Phosphorpentachlorid das Perfluoralkansulfonyl-trichlorphosphoranyliden.

$$Rf\text{-}\overset{O}{\underset{O}{S}}\text{-}NH_2 + PCl_5 \longrightarrow Rf\text{-}\overset{O}{\underset{O}{S}}\text{-}N{=}PCl_3 + 2\ HCl \qquad (36)$$

$Rf = CF_3\text{-},\ n\text{-}C_4F_9\text{-}$

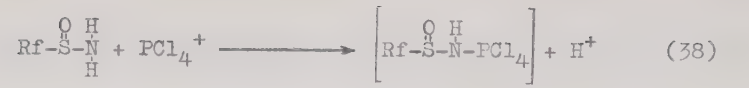
Diese Reaktionen verlaufen langsam, da $RfSO_2NH_2$ schwach basisch ist.

Bei den Perfluoralkansulfinsäure-amiden nimmt die Reaktion mit PCl_5 einen völlig anderen Verlauf:

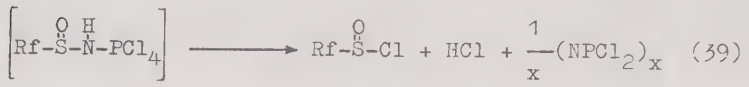
$$Rf\text{-}\overset{O}{S}\text{-}NH_2 + PCl_5 \longrightarrow Rf\text{-}\overset{Cl}{S}\text{-}Cl + \ldots + \frac{1}{x}(NPCl_2)_x$$

$Rf = CF_3\text{-},\ n\text{-}C_4F_9\text{-}$

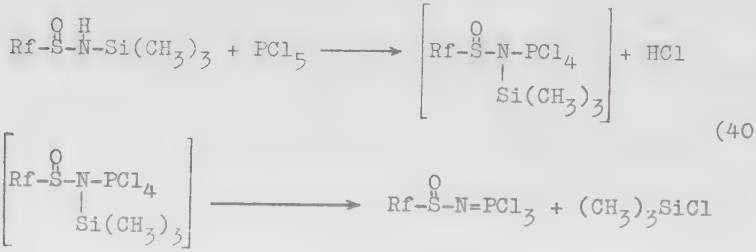
Neben sehr geringen Mengen $Rf_2S(O)NH$, isolierten wir als Hauptprodukt der Reaktion RfS(O)Cl. Den Reaktionsablauf kann man so erklären, daß der einleitende Schritt ein elektrophiler Angriff des PCl_4^+-Kations [52] auf das Stickstoffatom des Perfluoralkansulfinsäure-amids ist. In festem Zustand des PCl_5 liegen tetraedrische PCl_4^+-Kationen und oktaedrische PCl_6^--Anionen.



Das Zwischenprodukt geht jedoch sofort unter HCl- und Rf-S(O)Cl-Abspaltung in polymere Phosphornitridchloride über.



Wahrscheinlich ist der Reaktionsverlauf von der Elektronendichte am Stickstoffatom abhängig. Ersetzt man ein Wasserstoffatom durch die Trimethylsilylgruppe, so beobachtet man $(CH_3)_3SiCl$- anstelle von RfS(O)Cl-Eliminierung.



Die geringe Si-N-Bindungsenergie dürfte hierfür verantwortlich sein. Die Bildung von $Rf-S(O)N=PCl_3$ wird durch die hohe Si-Halogen-Bindungsenthalpie begünstigt. Es ist bekannt, daß $ClSO_2-N=PCl_3$ beim Erhitzen Phosphorylchlorid und Sulfanurchlorid [53] ergibt.

Bei der Thermolyse von 21 und 22 glaubten wir, daß Trithiazylringe entstehen sollten. Im Gegensatz dazu verläuft die Thermolyse zum Säurechlorid und zum trimeren Phosphornitridchlorid.

$$3\ Rf\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}\text{-}N{=}PCl_3 \longrightarrow 3\ Rf\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}\text{-}Cl + (NPCl_2)_3 \qquad (42)$$

Die Bildung eines Trithiazylringes (RfSN) mit perfluorierten Alkylgruppen konnten wir nicht beobachten.

3.1.5. Perfluoralkansulfinsäure-isocyanate

Perfluoralkansulfonsäure-chloride lassen sich mit Silbercyanat nicht zu den Isocyanaten umsetzen. Roesky und Holtschneider [54] haben deshalb CF_3SO_2NSO mit Phosgen umgesetzt.

$$CF_3SO_2NSO + COCl_2 \longrightarrow CF_3SO_2NCO + SOCl_2 \qquad (43)$$

Hierbei waren die Ausbeuten gering und die Isolierung des Isocyanats schwierig. Durch einen anderen Reaktionsweg [55] erhält man das Isocyanat in fast quantitativer Ausbeute.

$$CF_3SO_2NH_2 + ClSO_2NCO \xrightarrow{ca.100^{\circ}C} CF_3SO_2NCO + ClSO_2NH_2$$

Das gebildete Chlorsulfonsäureamid wurde nicht isoliert. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich nach der obigen Gleichung.

Überraschenderweise reagieren Perfluoralkansulfinsäurechloride mit Silbercyanat zu den entsprechenden Isocyanaten in guter Ausbeute:

$$RfS(O)Cl + AgOCN \xrightarrow{20^{\circ}C} RfS(O)NCO + AgCl \qquad (45)$$

Rf = CF_3-, n-C_4F_9-

23 24

Die Reaktion ist stark exotherm und verläuft bei Raumtemperatur. Auch Perfluoralkansulfinsäure-amide reagieren beim Erhitzen mit $ClSO_2NCO$ unter neuer Isocyanatbildung.

$$RfS(O)NH_2 + ClSO_2NCO \longrightarrow RfS(O)NCO + ClSO_2NH_2 \qquad (46)$$

Rf = CF_3-, n-C_4F_9-

Bei dieser Reaktion läßt sich das Isocyanat schwieriger isolieren, da bei der hohen Reaktionstemperatur Disproportionierungen eintreten.

3.2. Physikalische Eigenschaften der neuen Perfluoralkansulfinsäurederivate

Die neuen Derivate der Perfluoralkansulfinsäuren werden in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11:

Nr.	Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp. °C/Torr
8	$CF_3S(O)Cl$	89	42/760
9	$n\text{-}C_4F_9S(O)Cl$	95	33-34/40
10	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)O(O)S\text{-}F_9C_4\text{-}n$	80	27/0,05
11	$CF_3S(O)\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$	92	36/22
12	$CF_3S(O)\text{-}O\text{-}Sn(CH_3)_3$	66	118/1
13	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$	83	39/3
14	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}O\text{-}Sn(CH_3)_3$	36	128/1
15	$CF_3\text{-}S(O)\text{-}\overset{H}{N}\text{-}Si(CH_3)_3$	88	42/0,05
16	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)HN\text{-}Si(CH_3)_3$	89	53/0,01
17	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}Si(CH_3)_3$	81	35-36/0,05
18	$CF_3\text{-}S(O)\text{-}\overset{H}{N}\text{-}CH_3$	81	32/0,01
19	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}\overset{H}{N}\text{-}CH_3$	66	42-43/0,1
20	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}NH_2$	71	Schmp.73
21	$CF_3\text{-}S(O)N{=}PCl_3$	52	48/0,01
22	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}N{=}PCl_3$	48	54/0,01
23	$CF_3\text{-}S(O)\text{-}N{=}C{=}O$	95	85-86/760
24	$n\text{-}C_4F_9\text{-}S(O)\text{-}N{=}C{=}O$	92	42/20

Die Verbindung 20 ist ein gut sublimierbarer Feststoff. Alle anderen Verbindungen lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Im allgemeinen weichen die Siedepunkte der neuen Verbindungen nicht sehr viel von ihren Sulfonsäureanalogen ab.
Wie aus der Tabelle 11 ersichtlich und zu erwarten ist, steigen die Siedepunkte mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome. Weiterhin hängen sie sehr stark von den Substituenten ab. So beobachtet man z.B. bei den Estern vom Siliziumderivat zum Zinnderivat eine sehr starke Siedepunkterhöhung, während dies bei den Amiden nicht so stark ausgeprägt ist.

3.2.1. Ultrarotspektren

Die Ultrarotsprektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 457 aufgenommen. Die flüssigen Verbindungen wurden in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Platten oder NaCl-Platten vermessen. Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge oder auch mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten vermessen. Als charakteristische Schwingungen dieser Verbindungen sollten asymmetrische und symmetrische (C-F)- und (SO)-Valenzschwingungen auftreten. Man beobachtet im allgemeinen eine Vielzahl von starken Absorptionen im NaCl-Bereich zwischen 1300-1100 cm^{-1}. Es ist nicht möglich, im Erwartungsbereich der (SO)-, asymmetrischen und symmetrischen (CF)-Valenzschwingungen einzelne Absorptionen eindeutig zuzuordnen, da Überlagerungen und Kopplungen auftreten.
Die Ultrarotspektren der Verbindungen 11-17 zeigen für die Trimethylsilyl- [56,57] bzw. Trimethylstannylgruppe charakteristische Schwingungen. Die ν_{as} und ν_{s} (CH)-Schwingungen treten im Bereich von 2985-2880 cm^{-1} auf. Als intensivste Absorption der Trimethylsilyl- bzw. Trimethylstannylgruppe wird die δ_{e} (HCSi)-Schwingung bei 855 cm^{-1} bzw. δ_{e} (HCSn)-Schwingung bei 790 cm^{-1} beobachtet. In den Isocyanaten 23 und 24 ordnen wir versuchsweise die Absorptionsschwingungen bei 2248 und 2242 cm^{-1} der asymmetrischen (N=C=O)-Valenzschwingung zu.

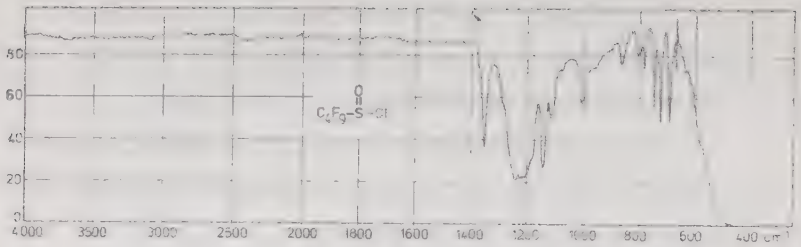


Abb. 6 UR-Spektrum von $C_4F_9S(O)-Cl$

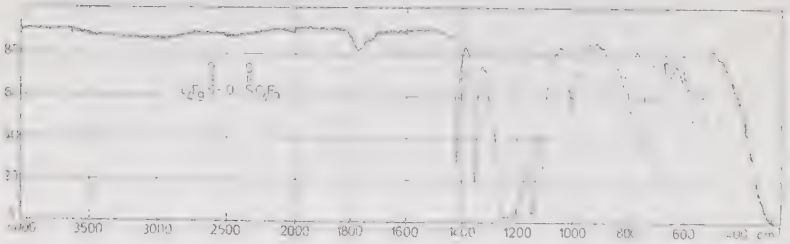


Abb. 7 UR-Spektrum von $C_4F_9S(O)-O-S(O)C_4F_9$

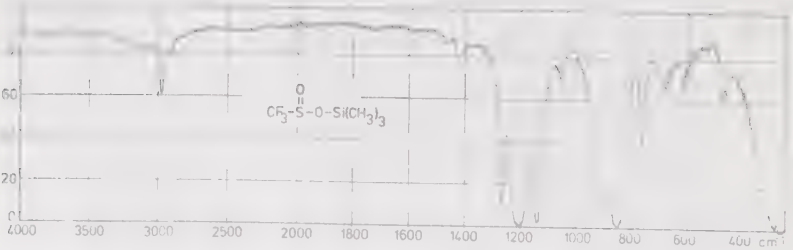


Abb. 8 UR-Spektrum von $CF_3-S(O)-O-Si(CH_3)_3$

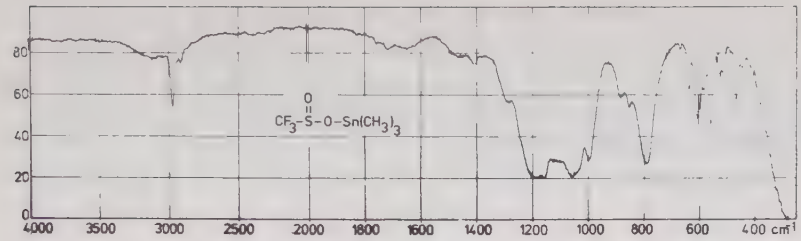


Abb. 9 UR-Spektrum von CF_3-S(O)-O-Sn$(CH_3)_3$

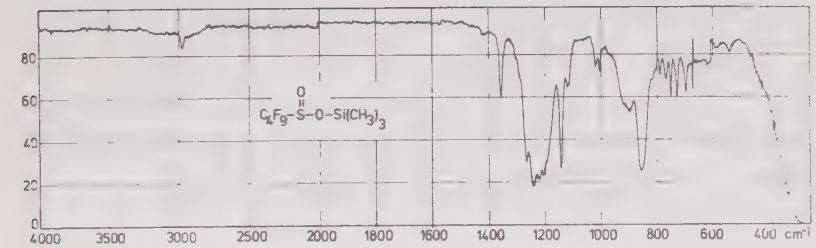


Abb. 10 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-O-Si$(CH_3)_3$

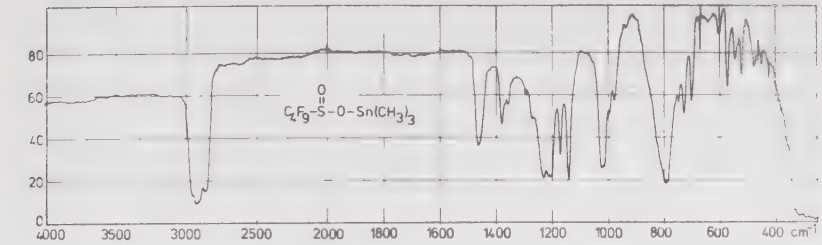


Abb. 11 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-O-Sn$(CH_3)_3$

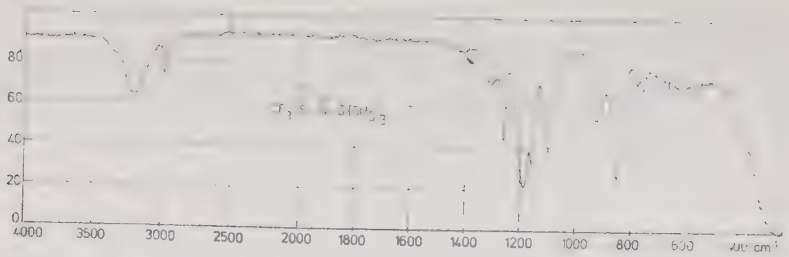


Abb. 12 UR-Spektrum von CF_3-S(O)-$\overset{H}{N}$-Si$(CH_3)_3$

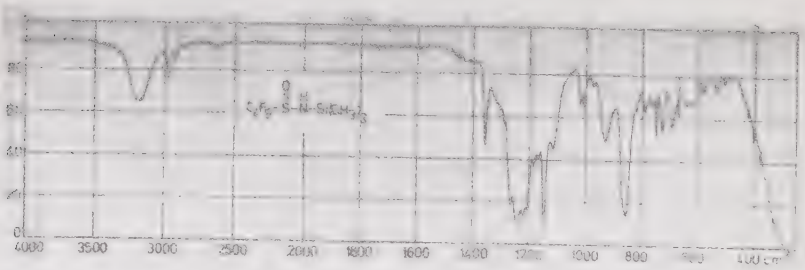


Abb. 13 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-$\overset{H}{N}$-Si$(CH_3)_3$

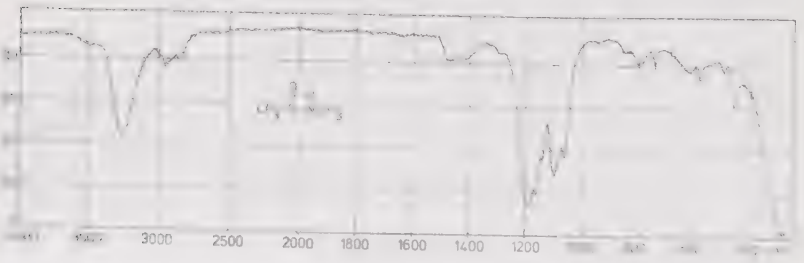


Abb. 14 UR-Spektrum von CF_3-S(O)-$\overset{H}{N}$-CH_3

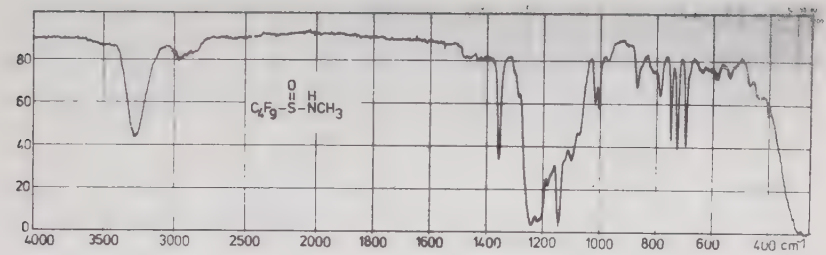


Abb. 15 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-$\overset{H}{N}CH_3$

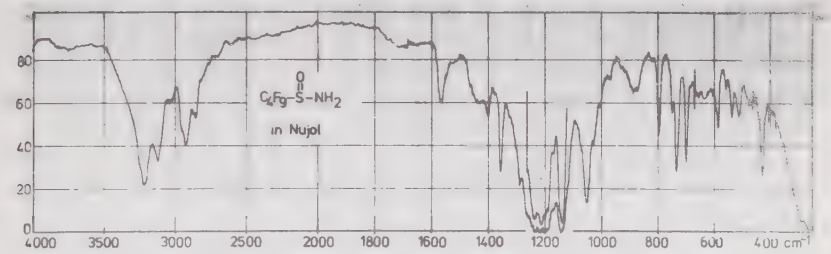


Abb. 16 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-NH_2 (in Nujol)

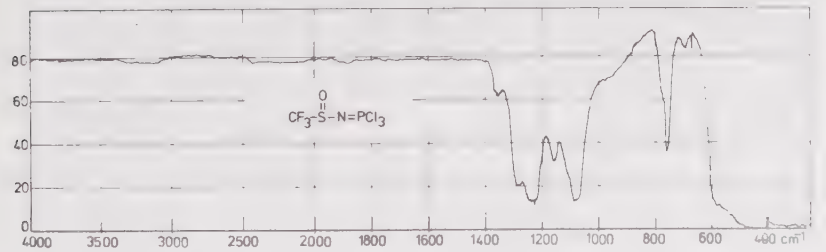


Abb. 17 UR-Spektrum von CF_3-S(O)-N=PCl_3

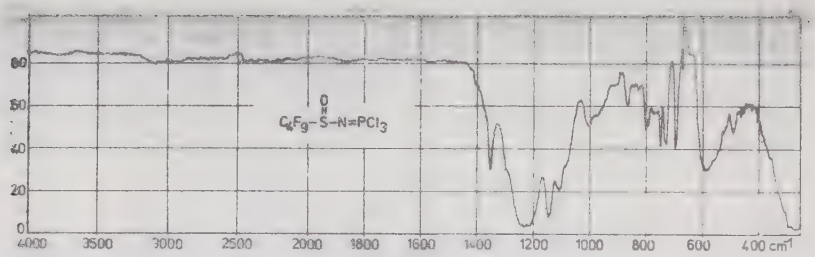


Abb. 18 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-N=PCl_3

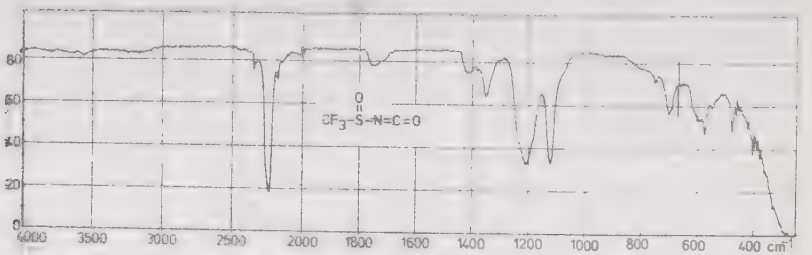


Abb. 19 UR-Spektrum von CF_3-S(O)-N=C=O

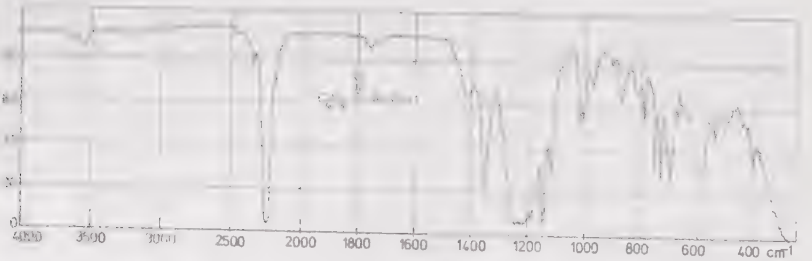


Abb. 20 UR-Spektrum von C_4F_9-S(O)-N=C=O

Die starken Absorptionsbanden bei 3270-3120 cm^{-1} wird bei den Verbindungen 6, 7, 9, 10 und 11 der ν(N-H)-Schwingung zugeordnet.

3.2.2. Kernmagnetische Resonanzspektren

Zur weiteren Charakterisierung der Perfluoralkansulfinsäurederivate werden ^{19}F- und ^{1}H-KMR-Spektren herangezogen. ^{19}F-KMR-Spektren von n-Perfluorbutansulfinsäurederivaten sind sehr komplex und weisen mehrere Multipletts auf, die in den meisten Fällen zusammenfallen. Nur die endständigen perfluorierten Gruppen zeigen gut aufgelöste Spektren höherer Ordnung. Die mittelständigen Gruppen sind nicht mehr aufgelöst und überlagern sich. Es wurde deshalb auf eine Auswertung der ^{19}F-KMR-Spektren ganz verzichtet.

Die KMR-Spektren der Verbindungen 9-24 lassen sich den angegebenen Formeln zuschreiben. Die chemischen Verschiebungen der Trifluormethansulfinylverbindungen liegen in der gleichen Größenordnung wie für bisher bekannte Derivate (Tabelle 12). Vergleicht man die ^{19}F-KMR-Werte in der Reihenfolge der Verbindungen Rf=CF_3 und X = -N=PCl_3, -$NHCH_3$, -NCO, -Cl, -$NHSi(CH_3)_3$, -$OSi(CH_3)_3$ miteinander, so beobachtet man eine Verschiebung der δ_F-Werte nach höheren Feldstärken. Dies läßt sich mit einer Zunahme der magnetischen Abschirmung des Fluoratoms an der CF_3-Gruppe erklären. Die chemischen Verschiebungen der δ_{NH}-Werte sind beim

Vergleich von Methylgruppen mit Trimethylsilylgruppen nach niederen Feldstärken verschoben. Das kann auf den unterschiedlich induktiven Effekt der CH_3- und $(CH_3)_3Si$-Gruppe zurückgeführt werden.

Tabelle 12: ^{19}F- und ^1H-KMR-Daten der Verbindungen Rf-$\overset{O}{\overset{\|}{S}}$-X. (Bezogen auf $CFCl_3$ und TMS als interner Standard)

Rf-$\overset{O}{\overset{\|}{S}}$-X		$\delta_{^{19}F(CF_3)}$ (ppm)	$\delta_{^1H(CH_3)}$	$\delta_{^1H(NH)}$
Rf:CF_3	X: $-N=PCl_3$	69,3 (d)	-	-
	$-NHCH_3$	74,3 (q)	-1,40 (q)	-3,05
	$-OCH_3$ (47)	79,1 (q)	-3,84 (q)	-
	$-N=C=O$	80,4	-	-
	$-NH_2$ (47)	81,2	-	-3,22
	-Cl (40)	81,8	-	-
	$-NHSi(CH_3)_3$	82,2	-0,27	-6,0
	$-OSi(CH_3)_3$	84,6	-0,37	-
	$-OSn(CH_3)_3$	84,6	-0,66	-
Rf:n-C_4F_9	X: $-N=PCl_3$	- a)	-	-
	$-NHCH_3$	-	-1,40 (d)	-3,20 (q)
	$-N=C=O$	-	-	-
	-Cl	-	-	-
	$Si(CH_3)_3$	-	-0,28	-6,6
	$OSi(CH_3)_3$	-	-0,39	-

a) Komplizierte einander überlagernde Multipletts

Interessant ist bei den Verbindungen 18 und 19 die Kopplung der N-CH_3-Gruppe mit den Fluoratomen der Rf-Gruppe. Während diese Kopplung mit CF_3-Gruppen beobachtet wird, ist dies bei n-C_4F_9-Gruppen nicht mehr der Fall, sondern hier koppeln die N-H- und N-CH_3-Protonen. In beiden Fällen enthalten die Spektren für den N-CH_3-Teil ein Quartett und für den N-H-Teil ein Singulett bzw. Dublett. Die Kopplungskonstanten betragen jeweils J_{F-H} = 1,5 Hz. und J_{H-H} = 2,5 Hz. In der Tabelle 13 werden die ^{19}F-KMR-Werte von einigen Perfluoralkansulfinsäurederivaten mit den entsprechenden Perfluoralkansulfonsäuren verglichen.

Tabelle 13:

Verbindung	$CF_3S(O)X$ $\delta^{19}F(CF_3)$ (ppm)	CF_3SO_2X $\delta^{19}F(CF_3)$ (ppm)
X: $-N=PCl_3$	69,3	79,6 (11)
$-N(CH_3)_2$	75,4 (47)	76,7 (11)
-Br	76,4 (40)	78,5 (40)
-N=C=O	80,4	83,8 (54)
$-NHSi(CH_3)_3$	82,2	80,4 (26)
$-OSi(CH_3)_3$	84,6	79,1 (26)

Die Lage der chemischen Verschiebungen bleibt annähernd konstant. Sie hängt vom Einfluß der Substituenten X auf das Schwefelatom ab.

3.2.3. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen sind mit dem Gerät CH 7 der Firma Varian vermessen worden. Von Bruchstücken, die Chlor oder Zinn enthalten, werden nur die Peaks mit den häufigsten Isotopen ^{35}Cl und ^{120}Sn angegeben. Die Spektren werden im experimentellen Teil wiedergegeben.

Vergleicht man die Massenspektren untereinander, so zeigt sich, daß die Verbindungen 9-24 zerfallen. In den meisten Verbindungen beobachtet man keine Molekülionen. Nur bei den Säurechloriden, Anhydriden und Isocyanaten erhält man Molekülpeaks, die mit sehr unterschiedlichen relativen Intensitäten auftreten (bei 9 6,5%, bei 10 0,2% und bei 23-24 22%-38%).

Alle Perfluoralkansulfinsäurederivate zeigen als nächstes Fragment das Ion $(M-O)^+$, jedoch mit unterschiedlicher Intensität. Hier kann man annehmen, daß die S=O-Bindung bevorzugt vor der S-N- oder S-O-Bindung gespalten wird. Die Ionen CF_3^+, $C_4F_9^+$ und SO^+ sind in allen Massenspektren vorhanden und treten mit hohen Intensitäten auf. Die Verbindungen ließen sich anhand dieser Massenspektren eindeutig charakterisieren. Aus der Tabelle 14 gehen die Massenspektren von $CF_3S(O)N=C=O$ und $C_4F_9S(O)N=C=O$ hervor. Sie stellen ein charakteristisches Beispiel für die Fragmentierung der Perfluoralkansulfinsäurederivate dar.

Tabelle 14:

$CF_3S(O)-N=C=O$			$C_4F_9S(O)-N=C=O$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
159	22	CF_3SONCO	309	38	C_4F_9SONCO
143	2	CF_3SNCO	293	4,8	C_4F_9SNCO
117	5,5	CF_3SO	267	3,8	C_4F_9SO
101	5	CF_3S	248	56	C_4F_8SO
90	78	SONCO	232	79	C_4F_8S
82	55	CF_2S	219	75	C_4F_9
69	100	CF_3	213	25	C_4F_7S
64	52	SO_2	181	11,5	C_4F_7
63	29	CFS	169	77	C_3F_7
60	7,8	CSO	163	21	C_3F_5S
50	15,5	CF_2	150	33	C_3F_6
48	57	SO	131	100	C_3F_5
47	40	SN	119	100	C_2F_5
44	78	SC	113	87	C_2F_3S
42	13	NCO	100	100	C_2F_4
32	40	S	90	100	SONCO
31	22	CF	82	58	CF_2S
			74	77	SNCO
			69	100	CF_3
			64	100	SO_2
			63	100	CFS
			50	62	CF_2
			48	100	SO
			[illegible]	[illegible]	[illegible]
			[illegible]	[illegible]	[illegible]

3.2.4. Experimenteller Teil

Darstellung von Perfluoralkansulfinsäuren 6 und 7:
In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit aufgesetztem Trockenrohr) gibt man 1.500 ml Diäthyläther und 80 g (2,5 Mol) wasserfreies Hydrazin. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 302 g (1 Mol) $n\text{-}C_4F_9SO_2F$ (58) zugetropft bzw. 152 g (1 Mol) CF_3SO_2F (39) eingeleitet. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weisser Niederschlag. Der Äther wird in eine Kondensationsfalle abgezogen. Den Rückstand versetzt man tropfenweise im leichten Vakuum unter Kühlung mit 500 ml konzentrierter Schwefelsäure. Das entstehende HF wird sofort in eine Falle abgezogen. Die Sulfinsäure wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

n-Perfluorbutansulfinsäure-chlorid 9:

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler (mit aufgesetztem Trockenrohr) werden 16,7 g (0,15 Mol) $SOCl_2$ vorgelegt. Unter Rühren tropft man vorsichtig bei Raumtemperatur 28,4 g (0,1 Mol) $n\text{-}C_4F_9S(O)OH$ zu. Starke HCl- und SO_2-Entwicklung!
Anschließend destilliert man im Vakuum.

C_4ClF_9OS (302,45) Ber. C 15,88 Cl 11,72 F 56,51 S 10,53
5,8 Cl 11,5 F 56,8 S 10,6

UR: 1352 st, 1245 sst, 1220 sst, 1185 sst, 1142 sst, 1115 m, 1070 s, 1005 m, 999 m, 955 s, 865 s, 805 s, 783 s, 750 m, 735 st, 692 m, 639/cm s.

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 302 (6,5%), 304 (2,3%), weitere Bruchstücke: 286 C_4F_9SCl (17%), 267 C_4F_9SO (59%), 236 C_3F_7SCl (21%), 219 C_4F_9 (100%), 181 C_4F_7 (12%), 169 C_3F_7 (23%), 150 C_3F_6 (9%), 131 C_3F_5 (73%), 119 C_2F_5 (65%), 100 C_2F_4 (56%), 82 CF_2S (31%), 69 CF_3 (78%), 67 SCl (34%), 63 CFS (46%), 50 CF_2 (30%), 48 SO (43%), 36 HCl (10%), 35 Cl (4%), 32 S (40%), 31 CF (35%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-anhydrid 10:

14,2 g (0,05 Mol) n-Perfluorbutansulfinsäure werden in einen Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Rückflußkühler, gegeben. Dann tropft man bei Raumtemperatur 15,1 g (0,05 Mol) n-Perfluorbutansulfinsäurechlorid zu. Nach kurzer Zeit setzt die HCl-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang bei 50°C gehalten. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

$C_8F_{18}O_3S_2$ (550,0) Ber. C 17,44 F 62,22 S 11,64
Gef. C 18,5 F 64,5 S 12,3

UR: 1780 s, 1725 s, 1418 st, 1355 sst, 1250-1210 sst, 1145 sst, 1108 st, 1022 m, 1008 m, 972 s, 932 s, 864 m, 821 s, 795 m, 790 m, 750 st, 731 st, 698 st, 650 s, 588 s, 570 m, 570 m, 527/cm m.

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 550 (0,2%),
weitere Bruchstücke: 534 $C_4F_9SO_2SC_4F_9$ (2%),
518 $C_4F_9SOSC_4F_9$ (0,6%), 502 $C_4F_9S_2C_4F_9$ (11%),
483 $C_4F_9S_2C_4F_8$ (8%), 383 $C_4F_9S_2C_2F_4$ (0,5%),
333 $C_4F_9S_2CF_2$ (3%), 315 $C_4F_9SO_2S$ (5%), 301 $C_4F_9SCF_2$ (3%),
283 $C_4F_9SO_2$ (7%), 264 $C_4F_8SO_2$ (2%), 251 C_4F_9S (1,5%),
283 $C_3F_7SO_2$ (13,5%), 219 C_4F_9 (32,6%), 213 C_4F_7S (3,2%),
201 C_3F_7S (0,8%), 169 C_3F_7 (19%), 163 C_3F_5S (3,5%),
150 C_3F_6 (2,1%), 131 C_3F_5 (29%), 119 C_2F_5 (31%),
113 C_2F_3S (11,5%), 101 CF_3S (7,7%), 100 C_2F_4 (19%),
94 C_2F_2S (4,5%), 82 CF_2S (8,3%), 69 CF_3 (100%),
64 SO_2 (23%), 63 CFS (57,5%), 50 CF_2 (5,6%), 48 SO (7,7%),
32 S (4,6%), 31 CF (17%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 11-17:

Man legt die Perfluoralkansulfinsäuren, bzw. ihre Chloride, in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter vor und läßt bei Raumtemperatur langsam im Molverhältnis 1:1 Trimethylchlorsilan oder Trimethylchlorstannan, bzw. Hexamethyldisilazan oder Heptamethyldisilazan, zutropfen. Anschließend erwärmt man eine halbe Stunde lang auf 50°C, zieht das gebildete Trimethylchlorsilan unter vermindertem Druck ab und reinigt das Produkt durch fraktionierte Destillation.

Perfluormethansulfinsäure-trimethylsilylester 11:

Aus 13,4 g (0,1 Mol) CF_3-SO_2H und 10,8 g (0,1 Mol) $(CH_3)_3SiCl$.

$C_4F_3H_9O_2SSi$ (206,20) Ber. C 23,17 H 4,45 F 27,63 S 15,55
Gef. C 23,0 H 4,5 F 27,3 S 15,4

UR: 2967 s, 2920 s, 1265 sst, 1195 sst, 1140 sst, 1055 s, 892 st, 855 sst, 760 m, 680 s, 620 s, 570 s, 478 s, 462/cm s.

KMR: δ_F = 84,6 ppm (s) δ_H = -0,37 ppm (s)

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 206 (1%), weitere Bruchstücke: 141 $CF_2SOSiCH_3$ (2%), 137 $SO_2Si(CH_3)_3$ (1%), 133 CF_3SO_2 (2%), 92 SO_2Si (7%), 73 $Si(CH_3)_3$ (2%), 69 CF_3 (1,1%), 64 SO_2 (2,1%), 50 CF_2 (1%), 48 SO (2,1%), 44 CS (100%), 43 $SiCH_3$ (1,5%), 40 SiC (1%), 32 S (1%).

Perfluormethansulfinsäure-trimethylstannylester 12:

Aus 3,3 g (0,025 Mol) CF_3-SO_2H und 4,9 g (0,025 Mol) $(CH_3)_3SnCl$.

$C_4F_3H_9O_2SSn$ (296,79) Ber. C 16,3 H 3,25 F 19,15 S 10,7
Gef. C 16,3 H 3,1 F 19,2 S 10,3

UR: 2975 m, 2920 s, 1420 s, 1185 sst, 1158 sst, 1055 st, 995 m, 885 s, 855 s, 788 sst, 642 s, 608 m, 585 s, 560 m, 515 s, 468/cm m.

KMR: δ_F = 84,62 ppm (s) δ_H = -0,66 ppm (s)

Massenspektrum: Peak [illegible], [illegible] Peaks, [illegible] (m/e)
283 $CF_3SO_2Sn(CH_3)_2$ (12%), 253 [illegible] (0,4%),
233 $(CH_3)_2SnSO_2F$ (16%), 223 $(CH_3)_3SnSO_2$ (14%),
165 $(CH_3)_3Sn$ (100%), 150 $(CH_3)_2Sn$ (70%), [illegible]
(55%), 133 CF_3SO_2 (40%), 120 Sn (9%), 101 CF_3S (4,8%),
82 CF_2S (4,8%), 69 CF_3 (24%), 64 SO_2 (29%), 50 CF_2 (11%),
48 SO (24%), 32 S (24%), 31 CF (7%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-trimethylsilylester 13:

Aus 14,2 g (0,05 Mol) $C_4F_9SO_2H$ und 5,4 g (0,05 Mol) $(CH_3)_3SiCl$.

$C_7H_9F_9O_2SSi$ (356,18) Ber. C 23,53 H 2,50 F 48,15 S 9,00
Gef. C 23,3 H 2,[illegible] F 47,7 S 9,2

UR: 2978 s, 1358 m, 1268 st, 1240 sst, 1222 sst, 1208 sst, 1142 sst, 1115 m, 1020 s, 1005 s, 898 m, 855 sst, 788 s, 766 m, 750 m, 728 m, 695 m, 585 s, 540/cm s.

KMR: δ_H = -0,39 ppm (s)

Massenspektrum: Reihe Molekülpeak, weitere Bruchstücke:
(m/e) 219 C_4F_9 (0,5%), 169 C_3F_7 (17%), 131 C_3F_5 (4%),
119 C_2F_5 (18%), 101 CF_3S (9%), 92 $SiSO_2$ (4%),
73 $(CH_3)_3Si$ (5,8%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (18%),
50 CF_2 (6,6%), 48 SO (18%), 32 S (5%), 31 CF (18%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-trimethylstannylester 14:

Aus 7,1 g (0,025 Mol) n-C_4F_9-SO_2H und 4,9 g (0,025 Mol) $(CH_3)_3SnCl$.

$C_7H_9F_9O_2SSn$ (446,77) Ber. C 18,80 H 2,16 F 38,25 S 7,12
Gef. C 18,9 H 2,0 F 38,4 S 7,0

UR: 2970 s, 2905 s, 1358 m, 1272 m, 1230 sst, 1215 sst, 1205 sst, 1172 st, 1140 sst, 1025 sst, 1015 sst, 995 m, 980 m, 790 sst, 750 m, 730 m, 702 m, 600 s, 572 m, 542 s, 523 m, 475 s, 450 s, 425/cm s.

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 433 $C_4F_9SO_2Sn(CH_3)_2$ (15%), 229 $(CH_3)_3SnSO_2$ (16,5%), 219 C_4F_9 (4%), 169 C_3F_7 (67%), 165 $(CH_3)_3Sn$ (100%), 150 $(CH_3)_2Sn$ (33%), 135 CH_3Sn (50%), 120 Sn (21%), 100 C_2F_4 (58%), 81 C_2F_3 (8,4%), 69 CF_3 (75%), 64 SO_2 (75%), 63 FCS (25%), 50 CF_2 (8,4%), 48 SO (42%), 32 S (50%), 31 CF (25%).

N-(Trimethylsilyl)trifluormethansulfnsäure-amid 15:

Aus 15,2 g (0,1 Mol) CF_3SOCl und 16,1 g (0,1 Mol) $(CH_3)_3Si_2NH$.

$C_4H_{10}F_3NOSSi$ (205,27) Ber. C 23,43 H 4,88 F 27,80
Gef. C 23,2 H 4,8 F 27,8
Ber. N 6,84 S 15,60
Gef. N 6,9 S 15,9

UR: 3150 m, 2982 s, 2920 s, 1387 s, 1320 s, 1264 st, 1189 sst, 1162 sst, 1102 st, 925 m, 855 sst, 775 s, 765 s, 621 s, 570 s, 475/cm s.

KMR: δ_F = +82,18 ppm (s) δ_{CH_3} = -0,27 ppm (s)
δ_{N-H} = -6,0 ppm (s)

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 189 $CF_3SNHSi(CH_3)_3$ (1%), 140 $CF_2SNHSiCH_3$ (5,5%), 136 $SONHSi(CH_3)_3$ (16,5%), 121 $FCSNHSiCH_3$ (3%), 120 $(CH_3)_3SiNHS$ (3%), 90 CH_3SINHS (1%), 82 CF_2S (2%), 75 CH_3SiS (95%), 73 $(CH_3)_3Si$ (100%), 69 CF_3 (16,5%), 64 SO_2 (22%), 63 FCS (3%), 58 $(CH_3)_2Si$ (3%), 50 CF_2 (2%), 48 SO (3%), 44 CS (11%), 43 CH_3Si (19%), 32 S (27%), 31 CF (8,3%).

N-(Trimethylsilyl)n-Perfluorbutansulfinsäure-amid 16:

Aus 15,1 g (0,05 Mol) $n\text{-}C_4F_9\text{-}SOCl$ und 8,1 g (0,05 Mol) $(CH_3)_3Si\ _2NH$

$C_7H_{10}F_9NOSSi$ (355,20) Ber. C 23,7 H 2,8 F 48,2 S 9,2
Gef. C 23,6 H 2,7 F 47,7 S 8,7

UR: 3140 m, 2985 s, 2905 s, 1420 s, 1358 st, 1264 sst, 1240 sst, 1215 sst, 1205 sst, 1182 st, 1170 st, 1145 sst, 1115 st, 1018 m, 1004 m, 970 s, 930 st, 855 sst, 820 m, 790 m, 765 m, 750 st, 730 st, 695 m, 640 s, 620 s, 582 s, 538 s, 505/cm s.

KMR: δ_{CH_3} = -0,28 ppm (s) δ_{NH} = -6,6 ppm (s)

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 340 [illegible], 219 C_4F_9 (5,7%), 196 C_3F_6SN (5,7%), 181 C_4F_7 (1%), 169 C_3F_7 (2,9%), 150 C_3F_6 (2%), 140 $CF_2SNHSi(CH_3)_3$ (23%), 119 C_2F_5 (9,5%), 100 C_2F_4 (13,5%), 82 CF_2S (3,8%),

75 CH_3SiS (75%), 73 $(CH_3)_3Si$ (100%), 69 CF_3 (63%), 64 SO_2 (37%), 63 FCS (19%), 50 CF_2 (5%), 48 SO (13%), 46 SN (36%), 44 CS (41%), 43 $SiCH_3$ (44%), 32 S (100%), 31 CF (39%).

N-Methyl-N-(Trimethylsilyl)-n-Perfluorbutansulfinsäureamid 17:

Aus 15,1 g (0,05 Mol) $n\text{-}C_4F_9\text{-}SOCl$ und 8,8 g (0,05 Mol) $(CH_3)_3Si\ _2N\text{-}CH_3$

$C_8H_{12}F_9NOSSi$ (369,22) Ber. C 26,0 H 3,3 N 3,8 F 46,4
Gef. C 26,1 H 3,1 N 3,8 F 43,3

UR: 2951 s, 2892 s, 1355 m, 1264 sst, 1240 sst, 1220 sst, 1205 sst, 1185 st, 1167 st, 1145 sst, 1115 m, 1018 s, 1005 s, 930 m, 855 sst, 790 s, 763 s, 750 m, 695 s, 640 s, 620 s, 580 s, 538 s, 505/cm s.

KMR: $\delta_{Si\text{-}CH_3}$ = -0,29 ppm (s) $\delta_{N\text{-}CH_3}$ = -2,75 ppm (d)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 18-20:

Zu RfSOCl (Molangabe siehe weiter unten), gelöst in 300 ml absolutem Äther, leitet man unter Kühlung (Aceton/Trockeneis) und Rühren Methylamin bzw. Ammoniak im Molverhältnis 1:2 ein. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die ausgefallenen Hydrochloride werden unter Stickstoff abfiltriert

und der Äther im Vakuum abgezogen. Den Rückstand destilliert oder sublimiert man im Vakuum

N-Perfluormethansulfinsäure-methylamid 18:

Aus 15,2 g (0,1 Mol) CF_3SOCl und 6,2 g (0,2 Mol) CH_3NH_2.

$C_2H_4F_3NOS$ (147,08) Ber. C 16,83 H 2,77 F 38,85
Gef. C 16,4 H 2,9 F 38,4
Ber. N 9,65 S 20,95
Gef. N 9,6 S 21,1

UR: 3260 st, 2960 s, 2905 s, 2860 s, 2815 s, 1450 s, 1188 sst, 1160 sst, 1145 st, 1098 sst, 1060 st, 850 s, 800 s, 745 s, 620 s, 585 s, 500 s, 465/cm m.

KMR: δ_F = +74,38 ppm (q) δ_{CH_3} = -1,4 ppm (q)

J_{FH} = 1,5 Hz. δ_{NH} = -3,05 ppm (s)

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 147 (1,5%), weitere Bruchstücke: 131 CF_3SNHCH_3 (1%), 101 CF_3S (1%), 98 CF_3SO (1%), 82 CF_2S (2%), 78 $SONHCH_2$ (100%), 69 CF_3 (51%), 62 $SNHCH_3$ (12%), 60 CSO (56%), 50 CF_2 (9%), 48 SO (17%), 46 NS (4%), 44 CS (14%), 32 S (7%), 31 CF (5%), 30 $NHCH_3$ (61%).

N-n-Perfluorbutansulfinsäure-methylamid 19:

Aus 15,1 g (0,05 Mol) $n\text{-}C_4F_9SOCl$ und 3,1 g (0,1 Mol) CH_3NH_2.

$C_5H_4F_9NOS$ (297,04) Ber. C 20,2 H 1,4 N 4,7 S 10,7
Gef. C 20,1 H 1,4 N 4,6 S 10,7

UR: 3270 sst, 2970 s, 2880 s, 1470 s, 1448 s, 1420 s, 1355 sst, 1285 m, 1240 sst, 1218 sst, 1205 sst, 1182 st, 1142 sst, 1100 st, 1072 st, 1018 m, 1005 m, 970 s, 960 s, 870 m, 810 s, 785 m, 750 st, 725 st, 695 st, 638 s, 588 s, 540 s, 523 s, 470 s, 440/cm s.

KMR: δ_{CH_3} = -1,4 ppm (d) δ_{NH} = -3,2 ppm (q) J_{H-H} = 2,5 Hz.

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 280 $C_4F_9SNCH_3$ (5,7%), 232 C_4F_8S (7,7%), 219 C_4F_9 (56%), 181 C_4F_7 (9,6%), 169 C_3F_7 (46%), 131 C_3F_5 (50%), 119 C_2F_5 (79%), 100 C_2F_4 (29%), 77 $SONCH_3$ (75%), 69 CF_3 (100%), 63 CFS (23%), 50 CF_2 (39%), 48 SO (61%), 44 SC (94%), 32 S (23%), 31 CF (25%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-amid 20:

Aus 15,1 g (0,05 Mol) $n\text{-}C_4F_9SOCl$ und 1,7 g (0,1 Mol) NH_3.

$C_4H_2F_9NOS$ (283,11) Ber. C 16,95 H 0,72 F 60,40
Gef. C 16,8 H 0,66 F 60,1
Ber. N 4,95 S 11,32
Gef. N 4,8 S 11,3

UR: 3220 sst, 3120 st, 1710 s, 1400 m, 1357 st, 1280 st, 1235 sst, 1215 sst, 1195 sst, 1170 st, 1138 sst, 1050 sst, 1030 m, 1005 m, 970 s, 890 s, 798 m, 750 m, 735 st, 700 st, 630 s, 585 m, 560 s, 538 m, 512 m, 430 st, 402/cm s.

KMR: δ_{NH} = -6,01 ppm (s)

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 267 $C_4F_9SNH_2$ (10%), 248 $C_4F_8SNH_2$ (6%), 232 C_4F_8S (4%), 219 C_4F_9 (44%), 150 C_3F_6 (8%), 131 C_3F_5 (92%), 119 C_2F_5 (35%), 100 C_2F_4 (75%), 82 CF_2S (13%), 78 CFSNH (17%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (88%), 63 CFS (64%), 50 CF_2 (17%), 48 SO (58%), 47 SNH (61%), 46 SN (90%), 32 S (64%), 31 CF (40%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 21-22:

In einem 100 ml Kolben mit Rückflußkühler werden äquimolare Mengen an PCl_5 mit 6-7 in 50 ml CH_2Cl_2 eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Danach wird das $POCl_3$, CH_2Cl_2 und das $(CH_3)_3SiCl$ abgesaugt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Perfluormethansulfinsäure-trichlorphosphoranyliden 21:

Aus 10,2 g (0,05 Mol) 15 und 10,4 g (0,05 Mol) PCl_5.

CCl_3F_3NOPS (268,35) Ber. C 4,48 Cl 39,70 F 21,22

Gef. C 4,3 Cl 39,7 F 21,2

CCl_3F_3NOPS (268,35) Ber. P 11,55 S 11,90
Gef. P 11,5 S 12,0

UR: 1887 s, 1347 m, 1280 sst, 1240-1213 sst, 1147 sst, 1063 sst, 935 s, 751 st, 561/cm sst.

KMR: δ_F = 69,3 ppm (d) J_{F-P} = 8,2 Hz.

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 152 $POCl_3$ (19%), 136 CF_3SCl (66%), 117 CF_2SCl (54%), 101 CF_3S (38%), 82 CF_2S (29%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (60%), 63 CFS (19%), 50 CF_2 (11,5%), 48 SO (35%), 36 HCl (100%), 35 Cl (100%), 32 S (38%), 31 CF (13,5%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-trichlorphosphoranyliden 22:

Aus 9 g (0,025 Mol) 16 und 5,2 g (0,025 Mol) PCl_5.

$C_4Cl_3F_9NOPS$ (418,32) Ber. F 40,90 N 3,35 P 7,65 S 7,89
Gef. F 41,8 N 3,5 P 7,8 S 8,0

UR: 1343 st, 1273 sst, 1240-1179 sst, 1134 sst, 1098 sst, 989 m, 950 s, 859 s, 792 m, 783 m, 745 st, 721 st, 689 st, 565/cm sst.

KMR: δ_P = -7,9 ppm (s)

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 251 C_4F_9S (5,7%), 232 C_4F_8S (3,8%), 219 C_4F_9 (27%), 169 C_3F_7 (11,5%), 167 C_2F_5SO (5,7%), 163 C_3F_5S (7,7%), 152 $POCl_3$ (23%), 131 C_3F_5 (60%), 117 CF_2SCl (100%),

113 C_2F_3S (13,4%), 101 CF_3S (15,4%), 100 C_2F_4 (50%), 82 CF_2S (46%), 69 CF_3 (100%), 67 SCl (69%), 63 CFS (83%), 50 CF_2 (15,4%), 48 SO (7,7%), 47 PO (42%), 36 HCl (27%), 35 Cl (19%), 32 S (13%), 31 CF (44%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 23-24:

a) 13,3 g (0,1 Mol) CF_3SONH_2 bzw. 28,3 g (0,1 Mol) $n\text{-}C_4F_9SONH_2$ werden in einem 100 ml Zweihalskolben versehen mit Tropftrichter und Rückflußkühler gebracht. Man tropft bei -80°C (Aceton/Trockeneis) 14 g (0,1 Mol) $ClSO_2NCO$ ein. Anschließend erwärmt man auf 100°C.

b) In einem 100 ml Zweihalskolben werden 30 g (0,2 Mol) AgNCO vorgelegt. Man tropft bei Raumtemperatur langsam (0,1 Mol) RfSOCl zu. Die Reaktion verläuft exotherm! Anschließend erwärmt man auf ca. 60°C. Die flüchtigen Produkte von a bzw. b werden im Ölpumpenvakuum in eine Kondensationsfalle abgezogen. Die Fallenproduktion wird über einer Füllkörperkolonne destilliert.

Perfluormethansulfinsäure-isocyanat 23:

$C_2F_3NO_2S$ (159,03) Ber. C 15,09 F 35,83 N 8,80 S 20,15
Gef. C 14,6 F 36,0 N 8,9 S 20,6

UR: 3560 s, 2925 s, 2242 sst, 2175 s, 1740 s, 1405 s, 1348 m, 1200 sst, 1118 sst, 752 s, 700 st, 600 st, 590 st, 575 st, 545 m, 528 st, 408/cm m.

KMR: δ_F = 80,4 ppm (s)

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 159 (22%), weitere Bruchstücke: 117 CF_3SO (5,5%), 101 CF_3S (5%), 90 SONCO (78%), 82 CF_2S (55%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (52%), 63 CFS (29%), 60 CSO (7,8%), 50 CF_2 (15,5%), 48 SO (57%), 46 NS (40%), 44 SC (78%), 42 NCO (13%), 32 S (40%), 31 CF (22%).

n-Perfluorbutansulfinsäure-isocyanat 24:

$C_5F_9NO_2S$ (309,01) Ber. C 19,43 F 55,49 N 4,53 S 10,33
Gef. C 18,9 F 53,7 N 4,6 S 10,7

UR: 3565 s, 2940 s, 2350 s, 2248 sst, 2180 s, 1750 s, 1418 s, 1357 st, 1245 sst, 1220 sst, 1190 sst, 1143 sst, 1118 m, 1017 m, 1005 m, 970 s, 903 s, 870 s, 818 s, 790 s, 750 m, 730 m, 695 m, 640 s, 603 s, 582 m, 538 s, 507 s, 445 s, 405/cm m.

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 309 (38%), weitere Bruchstücke: 293 C_4F_9SNCO (4,8%), 267 C_4F_9SO (3,8%), 248 C_4F_8SO (56%), 232 C_4F_8S (79%), 219 C_4F_9 (75%), 213 C_4F_7S (25%), 181 C_4F_7 (11,5%), 169 C_3F_7 (77%), 163 C_3F_5S (21%), 150 C_3F_6 (33%), 131 C_3F_5 (100%), 119 C_2F_5 (100%), 113 C_2F_3S (87%),

[illegible] C_2F_4 [illegible], 93 [illegible] (100%), [illegible],
71 SONC (7%), 69 CF_3 (100%), 64 [illegible] (10%),
63 FCS (100%), 50 CF_2 (12%), [illegible], [illegible]
(100%), 42 NCO (76%), [illegible] (100%), [illegible].

4. Kombinationen von Schwefelatomen mit der Oxidationszahl +2, +4 und +6 in einem Molekül

In den letzten Jahren ist in der Literatur [59-61] eine Reihe von Arbeiten über perfluorierte Schwefel-Stickstoff-Verbindungen erschienen.
Das symmetrische und asymmetrische perfluorierte Bis-(sulfonyl)-amid ist schon lange bekannt. $(FSO_2)_2NH$ [62] kann direkt aus $(ClSO_2)_2NH$ und Arsentrifluorid gewonnen werden.

$$3\ (ClSO_2)_2NH + 2\ AsF_3 \longrightarrow 3\ (FSO_2)_2NH + 2\ AsCl_3 \quad (47)$$

Roesky und Giere [60] setzen Trifluormethansulfonyl-trichlorphosphoranyliden mit Fluorsulfonsäure um und beobachten die vollständige Spaltung der P=N-Doppelbindung. Sie konnten so asymmetrisches $CF_3SO_2NHSO_2F$ darstellen:

$$CF_3SO_2\text{-}N{=}PCl_3 + FSO_3H \longrightarrow CF_3SO_2\text{-}\overset{H}{N}\text{-}SO_2F + POCl_3 \quad (48)$$

Das Silbersalz von $CF_3SO_2NHSO_2F$ reagiert mit Methyljodid zum $CF_3SO_2\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}SO_2F$.

$$(CF_3SO_2\text{-}N\text{-}SO_2F)^-Ag^+ + CH_3J \longrightarrow CF_3SO_2\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}SO_2F + AgJ \quad (49)$$

In diesen Verbindungen hat das Schwefelatom seine Oxidationszahl behalten.
Uns interessierte, ob sich Moleküle darstellen lassen, die gemeinsam 3 Oxidationsstufen des Schwefels enthalten.

Dazu haben wir zunächst Sulfurylfluorid bzw. Trifluormethansulfonylfluorid mit Methylamin bei 100°C in einem Monelzylinder zum entsprechenden N-Methylderivat (63) umgesetzt:

$$Rf\text{-}SO_2F + 2\ NH_2R \longrightarrow Rf\text{-}SO_2\text{-}\overset{H}{N}\text{-}R + \left[NH_3R\ F\right] \qquad (50)$$

$$Rf = CF_3\text{-},\ F\text{-} \quad R = CH_3$$

Das Amid läßt sich gut von dem mitentstehenden Hydrofluorid abtrennen.

Auch die Chloride der Perfluoralkansulfinsäuren lassen sich in guter Ausbeute mit Methylamin gewinnen (Vgl. Gl 33).

So konnten wir die Verbindung 18 und 19 isolieren.

Die Protonen in den Amidderivaten (R = H) sind stark sauer. Es bilden sich in Gegenwart von Aminen die Ammoniumsalze. Dies ist durch die elektronenziehende Wirkung der Substituenten R($-CF_3$, -F) erklärbar. Die Elektronendichte am Stickstoffatom wird dadurch verringert.

Wenn man den Substituenten R am Stickstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt, die einen + I-Effekt aufweist, so beobachtet man eine Erhöhung der Basizität am Stickstoffatom. Es bilden sich keine Salze mehr und eine nucleophile Substitution des Protons ist stark begünstigt.

Wir haben perfluorierte N-Methyl-sulfonyl und N-Methyl-sulfinylamide mit Trichlormethansulfenylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin umgesetzt:

$$X\text{-}\overset{H}{N}\text{-}CH_3 + Cl\text{-}S\text{-}CCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} X\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}S\text{-}CCl_3 + (C_2H_5)_3NH\ Cl \quad (51)$$

X = CF_3SO_2-, FSO_2-, CF_3SO-, n-C_4F_9SO-

25 26 27 28

Die so erhaltenen Verbindungen lassen sich gut isolieren und unzersetzt destillieren.

4.1. Physikalische Eigenschaften der neuen Verbindungen

Die bei diesen Umsetzungen entstandenen Verbindungen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt:

Tabelle 15

Verbindung		Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)
25	$FSO_2\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}S\text{-}CCl_3$	78	48/0,05
26	$CF_3\text{-}SO_2\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}S\text{-}CCl_3$	85	49-50/0,05
27	$CF_3\text{-}SO\text{-}\overset{CH_3}{N}\text{-}S\text{-}CCl_3$	73	42/0,01
28	n-C_4F_9-SO-$\overset{CH_3}{N}$-S-CCl_3	23	54/0,01 Schmp.: 47°C

Die Verbindungen werden von Wasser nur langsam hydrolytisch angegriffen. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr gut.

4.1.1. Ultrarotspektren

In den Verbindungen 25 und 26 werden die sehr starken Absorptionsbanden bei 1440 cm^{-1} und 1405 cm^{-1} versuchsweise den ν_{as}(SO)-Schwingungen zugeordnet, während bei 27 und 28 diese Schwingung erwartungsgemäß nicht auftritt. Es ist schwierig, eine Aussage über die ν_s(SO)-Schwingung bei den Sulfonylderivaten und über die ν(SO)-Schwingung bei den Sulfinylderivaten zu machen, da die ν(CF)-Schwingungen auch in diesen Bereich fallen. In allen Fällen beobachtet man bei 2960-2860 cm^{-1} schwache Absorptionen, die den asymmetrischen und symmetrischen ν(CH)-Schwingungen zugeordnet werden können. ν(CCl)-Schwingungen werden zwischen 872-822 cm^{-1} beobachtet.

Die Ultrarotspektren sind in der Tabelle 16 zusammengestellt.

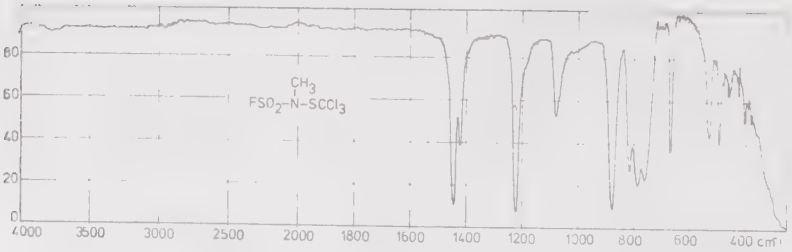


Abb. 21 UR-Spektrum von FSO_2-N-$SCCl_3$
CH_3

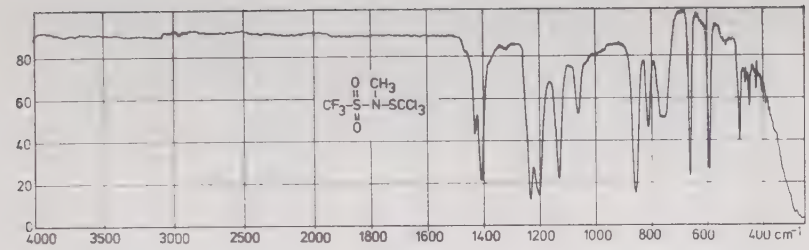


Abb. 22 UR-Spektrum von $CF_3SO_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-SCCl_3$

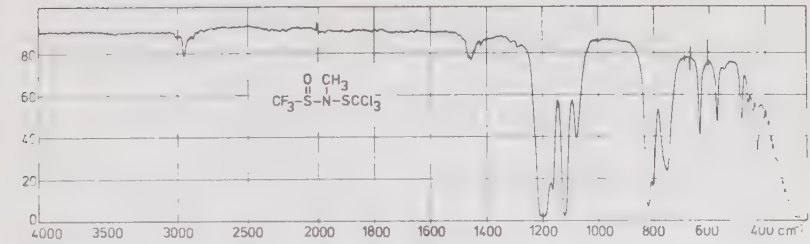


Abb. 23 UR-Spektrum von $CF_3S(O)-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-SCCl_3$

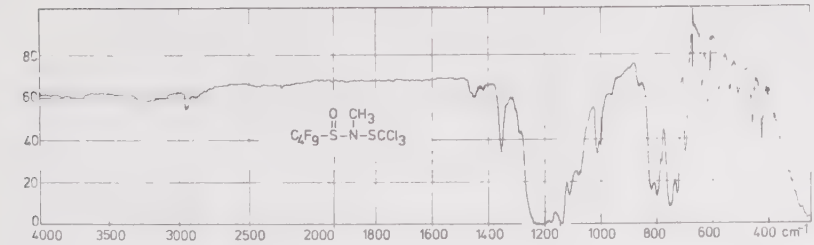


Abb. 24 UR-Spektrum von $C_4F_9S(O)-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-SCCl_3$

Tabelle 10: [illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2950 s	2960 s	2960 s	[illegible]
-	-	2900 s	[illegible]
1440 sst	1427 st	[illegible]	[illegible]
1415 st	1405 sst	-	-
-	-	-	1313 m
-	-	-	1285 m
1215 sst	1229 sst	-	1240-1200 sst
-	1200 sst	1200 sst	-
-	-	1165 sst	1175 sst
-	1126 sst	1120 sst	1140 sst
-	-	-	1110 st
1073 m	1056 st	1080 m	1080 st
-	-	-	1012 m
-	-	-	1000 m
-	-	-	960 s
[illegible]	852 sst	[illegible] sst	820 st
810 st	807 st	[illegible]	[illegible]
780 st	763 st	-	[illegible]
[illegible]	750 st	[illegible] st	[illegible]
-	-	-	[illegible]
-	-	[illegible]	[illegible]
662 st	658 sst	[illegible]	[illegible]
-	-	[illegible]	[illegible]
[illegible]	533 sst	[illegible]	[illegible]

4.1.2. Kernmagnetische Resonanzspektren

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen sind in der Tabelle 17 gegenübergestellt.

Tabelle 17: ^{19}F- und ^{1}H-KMR-Daten der Verbindungen 25-28 (bezogen auf $CFCl_3$ und TMS als innerer Standard).

Verbindung	δ_F (ppm)	δ_H (ppm)	J_{H-F} (Hz)
25 $F-SO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-S-CCl_3$	-50,3 (q)	-4,05 (d)	1,2
26 $CF_3-SO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-S-CCl_3$	+74,7 (q)	-3,9 (q)	1,0
27 $CF_3-SO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-S-CCl_3$	+75,0 (?)	-3,4 (q)	1,4
28 $n-C_4F_9-SO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-S-CCl_3$	-	-3,47 (t)	1,6

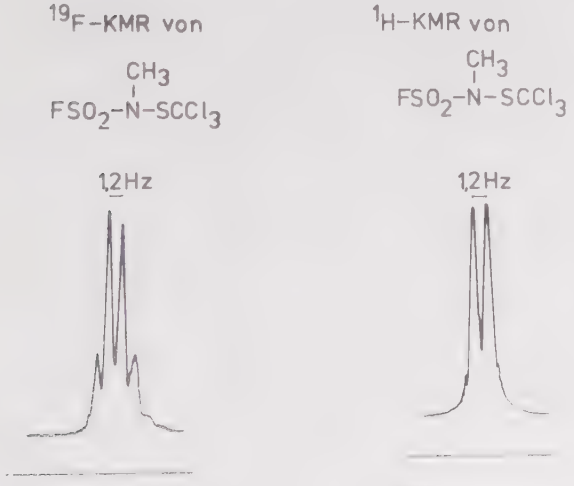


Abb. 25 KMR-Spektrum von $FSO_2-N-SCCl_3$

^{19}F-KMR von $CF_3SO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-SCCl_3$

^{19}F-KMR von $CF_3SO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-SCCl_3$

Abb. 26 KMR-Spektrum von $CF_3SO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-SCCl_3$

^{19}F-KMR-Aufnahmen von der Verbindung 27 ergeben keine gut aufgelösten Spektren. In allen Verbindungen wird eine Kopplung zwischen der N-CH_3-Gruppe und den Fluoratomen des Sulfonyl- oder Sulfinylrestes beobachtet. Bei der Verbindung 28 ist die Auswertung der Fluorspektren ohne Entkopplungsexperiment nicht möglich, da man Spektren höherer Ordnung erhält, die überlagert sind. Das Protonenresonanzsignal weist im Vergleich von Sulfinylgruppen zu Sulfonylgruppen eine Verschiebung nach niederen Feldstärken auf, die wahrscheinlich auf den unterschiedlichen elektronenziehenden Effekt der CF_3SO_2- und CF_3SO-Gruppen zurückzuführen ist.

4.1.3. Massenspektren

$FSO_2\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$ und $CF_3SO_2\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$ unterscheiden sich durch das Auftreten der Molekülionen, während $CF_3SO\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$ und $C_4F_9SO\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$ keine Molekülionen enthalten. Tabelle 18 und 19 ergeben einen Vergleich der Massenspektren:

Tabelle 18:

$CF_3SO_2\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$			$CF_3SO\text{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{N}}\text{-}SCCl_3$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
311	4	$CF_3SO_2NCH_3SCCl_3$	260	17	$CF_3SONCH_3SCCl_2$
276	27	$CF_3SO_2NCH_3SCCl_2$	226	62	$SONCH_3SCCl_3$
178	3	NCH_3SCCl_3	178	25	NCH_3SCCl_3
149	3	$SCCl_3$	162	42	CF_3SNCH_3S
143	7	NCH_3SCCl_2	149	48	$SCCl_3$
117	91	CCl_3	143	29	NCH_3SCCl_2
114	14	$SCCl_2$	117	48	CCl_3
112	13	CF_2SON	114	37	$SCCl_2$
110	20	SO_2NS	110	33	SONS
96	3	CF_2SN	79	100	SCCl
82	10	CCl_2	76	58	SNS
79	7	SCCl	69	84	CF_3
78	4	SO_2N	61	100	NCH_3S
76	12	SNS	50	15	CF_2
69	100	CF_3	48	29	SO
64	5	SO_2	46	33	SN
63	5	CFS	44	27	CS

Fortsetzung der Tabelle 18:

$CF_3SO_2-\overset{CH_3}{\underset{\vert}{N}}-SCCl_3$			$CF_3SO-\overset{CH_3}{\underset{\vert}{N}}-SCCl_3$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
61	98	NCH_3S	36	36	HCl
50	3	CF_2	35	17	Cl
48	12	SO			
47	11	CCl			
46	22	SN			
44	11	SC			
35	3	Cl			

Charakteristisch ist, daß alle $(M-Cl)^+$-Ionen enthalten. Die anderen Bruchstücke weisen ähnliche Strukturen auf.

Tabelle 19:

$FSO_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-SCCl_3$			$C_4F_9SO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-SCCl_3$		
m/e	rel.Intens. (%)	Fragment	m/e	rel.Intens. (%)	Fragment
261	8	$FSO_2NCH_3SCCl_3$	410	31	$C_4F_9SONCH_3SCCl_2$
226	80	$FSO_2NCH_3SCCl_2$	328	2	$C_4F_9SONCH_3S$
149	1	$SCCl_3$	312	83	$C_4F_9SNCH_3S$
143	6	NCH_3SCCl_2	226	100	$C_4F_9NCH_3SCCl_3$
117	100	CCl_3	219	35	C_4F_9
114	17	$SCCl_2$	178	19	NCH_3SCCl_3
112	7	FSO_2NCH_3	169	7,7	C_3F_7
110	13	SO_2NS	149	100	$SCCl_3$
83	7	FSO_2	143	67	NCH_3SCCl_2
82	8	CCl_2	131	67	C_3F_5
79	68	SCCl	128	48	$NSCCl_2$
67	11	FSO	117	100	CCl_3
61	82	$SNCH_3$	114	87	$SCCl_2$
60	11	SNS	110	48	SONS
48	5	SO	100	46	C_2F_4
47	8	CCl	93	13	$SNCH_3S$
46	13	SN	79	100	SCCl
44	7	CS	69	100	CF_3
35	2	Cl	63	100	CFS
			61	100	CH_3NS
			60	67	SNS
			50	21	CF_2
			48	42	SO
			46	48	SN
			44	38	CS

4.1.4. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 25-28.

In einem Zweihalskolben werden 0,1 Mol des entsprechenden Amids mit 0,1 Mol Triäthylamin in 300 ml Äther auf -80°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 0,1 Mol $ClSCCl_3$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen, wobei es sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Das entstandene Ammoniumsalz wird unter Stickstoff-Atmosphäre abfiltriert, der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert bzw. sublimiert.

N-Methyl-N-(trichlormethansulfenyl)-Fluorsulfonylamid 25:

$C_2H_3Cl_3FNO_2S_2$ (262,53) Ber. C 9,14 H 1,14 Cl 40,56
Gef. C 9,2 H 1,2 Cl 40,4
Ber. F 7,24 N 5,34 S 24,39
Gef. F 7,2 N 5,3 S 24,5

KMR: δ_{CH_3} = -4,05 ppm (d) δ_F = -50,3 ppm (q) J_{FH} = 1,2 Hz

UR: 2950 s, 1440 sst, 1415 st, 1215 sst, 1073 m, 872 sst, 810 st, 780 st, 757 st, 662 st, 521 m, 486 m, 447 s, 395/cm s.

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e 261 (8%), 263 (8%), 265 (3%), weitere Bruchstücke: (m/e) 226 $FSO_2NCH_3SCCl_2$ (80%), 149 $SCCl_3$ (1%), 143 NCH_3SCCl_2 (6%), 117 CCl_3 (100%), 114 $SCCl_2$ (17%), 112 FSO_2NCH_3 (7%), 110 SO_2NS (13%), 83 FSO_2 (7%), 82 CCl_2 (8%), 79 SCCl (68%), 67 FSO (11%), 61 $SNCH_3$ (82%), 60 $SNCH_2$ (11%), 48 SO (5%), 47 CCl (8%), 46 NS (13%), 44 SC (7%), 35 Cl (2%), 32 S (4%).

N-Methyl-N-(trichlormethansulfenyl)-trifluormethansulfonylamid 26:

$C_3H_3Cl_3F_3NO_2S_2$ (312,54) Ber. C 11,52 H 0,97 F 18,23 S 20,48
Gef. C 12,0 H 1,0 F 17,8 S 19,6

KMR: δ_H = -3,9 ppm (q) δ_F = +74,7 ppm (q) J_{FH} = 1,0 Hz

UR: 2960 s, 1427 st, 1405 sst, 1229 sst, 1200 sst, 1126 sst, 1056 st, 852 sst, 807 st, 763 st, 750 st, 658 sst, 583 sst, 476 st, 441/cm m.

Massenspektrum: neben den Molekülpeaks m/e 311 (4%), 313 (4%), 315 (2%), findet man folgende Bruchstücke: (m/e) 276 $CF_3SO_2NCH_3SCCl_2$ (27%), 178 NCH_3SCCl_3 (3%), 149 $SCCl_3$ (3%), 143 NCH_3SCCl_2 (7%), 117 CCl_3 (91%), 114 $SCCl_2$ (14%), 112 CF_2SON (13%), 110 SO_2NS (20%), 96 CF_2SN (3%), 82 CCl_2 (10%), 79 SCCl (7%), 78 SO_2N (4%), 76 SNS_2 (12%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (5%), 63 CFS (5%), 61 NCH_3S (98%), 50 CF_2 (3%), 48 SO (12%), 47 CCl (11%), 46 NS (22%), 44 SC (11%), 35 Cl (3%), 32 S (6%), 31 CF (1%).

N-Methyl-N-(trichlormethansulfenyl)-trifluormethansulfinsäure-amid 27:

$C_3H_3Cl_3F_3NOS_2$ (296,48) Ber. C 12,17 H 1,01 Cl 35,82
Gef. C 12,2 H 1,1 Cl 35,1
Ber. F 19,24 S 21,62
Gef. F 19,4 S 22,8

UR: 2960 s, 2890 s, 1455 s, 1200 sst, 1165 st, 1120 sst, 1080 m, 822 sst, 807 st, 755 st, 635 m, 572 m, 485 m, 460 s, 443 s, 430/cm m.

KMR: δ_{CH_3} = -3,4 ppm δ_F = 75,0 ppm

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 260 $CF_3SONCH_3SCCl_2$ (17%), 226 $SONCH_3SCCl_3$ (62%), 178 NCH_3SCCl_3 (25%), 162 CF_3SNCH_3S (42%), 149 $SCCl_3$ (48%), 143 NCH_3SCCl_2 (29%), 117 CCl_3 (48%), 114 $SCCl_2$ (37%), 110 SONS (33%), 79 SCCl (100%), 76 SNS (58%), 69 CF_3 (84%), 61 CH_3NS (100%), 50 CF_2 (15%), 48 SO (29%), 46 SN (33%), 44 SC (27%), 36 HCl (36%), 35 Cl (17%), 32 S (58%), 31 CF (7%).

N-Methyl-N-(trichlormethansulfenyl)-n-perfluorbutansulfinsäure-amid 28:

$C_6H_3Cl_3F_9NOS_2$ (446,50) Ber. C 16,10 H 0,64 Cl 23,90
Gef. C 16,2 H 0,7 Cl 23,1
Ber. F 38,40 S 14,30
Gef. F 38,5 S 14,6

UR: 2950 s, 2860 s, 1450 s, 1420 s, 1353 m, 1285 m, 1240-1200 sst, 1175 sst, 1140 sst, 1110 st, 1080 st, 1012 m, 1000 m, 960 s, 860 s, 820 st, 800 st, 750 sst, 728 st, 700 st, 640 m, 620 m, 578 m, 538 m, 510 m, 460 m, 425/cm st.

KMR: δ_H = -3,47 ppm (t) J_{HF} = 1,6 Hz

Massenspektrum: kein Molekülpeak, weitere Bruchstücke: (m/e) 410 $C_4F_9SONCH_3SCCl_2$ (31%), 328 $C_4F_9SONCH_3S$ (2%), 312 $C_4F_9SNCH_3S$ (83%), 226 $SONCH_3SCCl_3$ (100%), 219 C_4F_9 (35%), 178 NCH_3SCCl_3 (19%), 169 C_3F_7 (7,7%), 149 $SCCl_3$ (100%), 143 NCH_3SCCl_2 (67%), 131 C_3F_5 (67%), 128 $NSCCl_2$ (48%), 117 CCl_3 (100%), 114 $SCCl_2$ (87%), 110 SONS (48%), 100 C_2F_4 (46%), 93 $SNCH_3S$ (13%), 79 SCCl (100%), 69 CF_3 (100%), 63 CFS (100%), 61 CH_3NS (100%), 60 CSO (67%), 50 CF_2 (21%), 48 SO (42%), 46 SN (48%), 44 SN (38%), 36 HCl (38%), 35 Cl (23%), 32 S (42%), 31 CF (23%).

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese einiger neuer Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, sowie deren Charakterisierung mittels moderner physikalischer Untersuchungsmethoden beschrieben.
Im einzelnen wurden untersucht:

Die Synthesemöglichkeiten von fluorierten Verbindungen mit S=N-Doppelbindung. So konnten durch Spaltungsreaktionen an Anhydriden und Säurehalogeniden das $(CH_3)_2S(O)=N-X$ mit $X=OPF_2-$, SPF_2-, FSO_2 isoliert werden.

Das Dimethylsulfoximid reagiert mit $FSO_2-N=S(O)F_2$ und $FSO_2-N=C(CH_3)Cl$ zu $FSO_2-N=\overset{O}{\underset{F}{S}}-N=\overset{O}{S}(CH_3)_2$ und $FSO_2-N=\underset{CH_3}{C}-N=\overset{O}{S}(CH_3)_2$. Diese kovalenten linear gebauten Großmoleküle zeichnen sich durch alternierend aufgebaute S=N-S=N- und S=N-C=N-Bindungen aus.

Perfluoralkansulfinsäuren reagieren mit $SOCl_2$, PCl_5 und PCl_3 zu Säurechloriden, mit $(CH_3)_3SiCl$ und $(CH_3)_3SnCl$ zu den Silyl- und Stannylestern. Aus den Perfluoralkansulfinsäurechloriden lassen sich gut Amide und Isocyanate darstellen. Durch die Reaktion mit PCl_5 aus Trimethylsilylamiden der Perfluoralkansulfinsäuren gelangt man zu Perfluoralkansulfinsäuretrichlorphosphoranylidenen.

Die Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit perfluorierten N-Methylsulfonyl- und N-Methylsulfinyl-

amiden liefern neue asymmetrische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, in denen Schwefelatome mit der formalen Oxidationszahl +2, +4 und +2, +6 vorkommen.

UR-, KMR- und Massenspektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt und anhand der Tabellen mit bekannten Derivaten verglichen und teilweise diskutiert.

6. Literaturverzeichnis

1. O. Glemser, Angew. Chem. 75, 692 (1963)

2. O. Glemser u. U. Biermann, Nachr. Akad. d. Wiss., Göttingen, II. Math.-Phys. Klasse, 5, 65 (1968)

3. O. Glemser, Endeavour 28, 86 (1969)

4. H.W. Roesky und L.F. Grimm, Angew. Chem. 82, 244 (1970)

5. H.W. Roesky und D.P. Babb, Angew. Chem. 81, 705 (1969)

6. G.A.R. Brandt, H.J. Emeleus u. R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1952, 2198

7. R.N. Haszeldine u. J.M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1953, 3219

8. H. J. Emeleus u. S.N. Nabi, J. chem. Soc. (London) 1960, 1103

9. T. Gramstad u. R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1954, 4228

10. T. Gramstad u. R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1957, 2640

11. H.W. Roesky, G. Holtschneider u. H.H. Giere, Z. Naturforsch. 25 b, 252 (1970)

12. R.D. Dresdner u. J.A. Young, J. Amer. chem. Soc. 81, 574 (1959)

13. J.R. Chose, N.H. Ray u. H.L. Roberts, J. chem. Soc. (London) 1961, 2066

14. H.W. Roesky, Angew. Chem. 83, 890 (1971)

15. F. Seel und G. Simon, Angew. Chem. 72, 709 (1960)

16. H.W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff u. W. Koch, Inorg. Nucl. chem. Letters 3, 39 (1967)

17. O. Glemser, U. Biermann u. A. Hoff, Z. Naturforsch. 22 b, 893 (1967)

18. M. Lustig u. J.K. Ruff, Inorg. Nucl. chem. Letters 3, 531 (1967)

19. R. Cramer u. D.D. Coffman, J. org. Chem. 26, 4010 (1961)

20. H.W. Roesky, unveröff.

21. H.R. Bentley u. J.K. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1950, 2081

22. J.K. Whitehead u. H.R. Bentley, J. chem. Soc. (London) 1952, 1572

23. H. Schmidbaur u. G. Kammel, Chem. Ber. 102, 4128 (1969)

24. T.W. Rave u. T.J. Logan, J. org. Chem. 32, 1629 (1967)

25. F. Misani, T.W. Fair und L. Reiner, J. Amer. chem. Soc. 73, 459 (1951)

26. H.W. Roesky u. H.H. Giere, Z. Naturforsch. 25 b, 773 (1970)

27. H.W. Roesky u. D.P. Babb, Inorg. Chem. 8, 1733 (1969)

28. H.H. Giere, Dissertation, Göttingen 1970

29. L. Siekmann, H.O. Hoppen u. R. Appel, Z. Naturforsch. 23 b, 1156 (1968)

30. R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Häussgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966)

31. S. Kongpricha, W.C. Preusse u. R. Schwarer, Inorganic Syntheses 11, 151 (1968)

32. H.S. Booth u. C.A. Seabright, J. Amer. chem. Soc. 65, 1834 (1943)

33. H.W. Roesky u. H.H. Giere, Chem. Ber. 102, 3707 (1969)

34. W.A. Sheppard u. C.M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry, Benjamin, New York (1969)

35. O. Scherer, Fortschr. chem. Forschg. 14, 127 (1970)

36. M. Hudlicky, Chemie der organischen Fluorverbindungen VEB - Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1960)

37. R.E. Banks u. R.N. Haszeldine, The Chemistry of Organic Sulfor Compounds, Val. II Pergamon, New Yord (1966)

38. R.D. Dresdner u. T.R. Hooper, Flour. Chem. Rev. 4 (1969)

39. T. Gramstad und R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1956, 173

40. C.T. Ratcliffe u. J.M. Shreeve, J. Amer. chem. Soc. 90, 5403 (1968)

41. E.W. Lawless u. L.D. Harman, Inorg. Chem. 7, 391 (1968)

42. E.A. Tyczkowski u. L.A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 75, 3523 (1953)

43. R.N. Haszeldine u. J.M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 2901

44. U.S. Patent 2950317

45. C.T. Ratcliffe u. J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 3, 631 (1964)

46. G. Holtschneider, unveröff.

47. D.T. Sauer u. J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 10, 358 (1971)

48. T. Gramstad u. R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1957, 4069

49. M. Schmeisser, P. Sartori u. B. Lippsmeier, Chem. Ber. 103, 868 (1970)

50. A.V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 22, 88 (1952)

51. H.W. Roesky, Inorg. Nucl. chem. Letters 6, 807 (1970)

52. M. Becke-Göhring, Fortschr. chem. Forschg. 10, 207 (1968)

53. O. Glemser, Angew. Chem. 75, 697 (1963)

54. H.W. Roesky u. G. Holtschneider, Z. anorg. allg. Chem. 378, 168 (1970)

55. E. Behrend u. A. Haas, Chemiker-Ztg. 95, 1009 (1971)

56. H. Bürger, Organometal. Chem. Rev. A 3, 425 (1968)

57. H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York 1966

58. V. Beyl, H. Niederprüm u. P. Voss, Liebigs Ann. Chem. 731, 58 (1970)

59. O. Glemser, H.W. Roesky u. P.R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723, (1967)

60. H.W. Roesky, Angew. Chem. 79, 724 (1967)

61. H.W. Roesky u. H.H. Giere, Inorg. Nucl. chem. Letters 7, 171 (1971)

62. J.K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2108 (1967)

63. H.W. Roesky, unveröff.

64. C. Harzdorf, J.N. Meußdoerffer, H. Niederprüm u. M. Wechsberg, Liebigs Ann. Chem. 33 (1973)

Lebenslauf

Senol Tutkunkardes
geboren am 15.5.1940 in Istanbul/Türkei

Eltern:	Cafer Tutkunkardes, Schuhmachermeister
	Emine Tutkunkardes, geb. Dalbudak

Ausbildung:

1947 - 1953	Volksschule in Istanbul/Türkei
1953 - 1957	Mittelschule in Istanbul/Türkei
1957 - 1961	Gymnasium in Istanbul/Türkei
	Math.-Naturwissenschaftlicher Zweig
1962 - 1969	Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen
Oktober 1968	Vordiplom
Oktober 1968 - Juli 1969	Anfertigung der Diplomarbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. H.W. Roesky)
Oktober 1969	Haupt-Diplomprüfung in Chemie
November 1969 - Dezember 1972	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. H.W. Roesky)
August 1971	Wissenschaftlicher Assistent im Anorg.-Chem. Institut I in Frankfurt
Akademische Lehrer:	Bingel, Brockmann, Flammersfeld, Gattow, Glemser, Haas, Hilsch, Jost, Lüttke, Roesky, Schöllkopf und H.Gg. Wagner